

PATENTOVÝ SPIS

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 1998-2490
(22) Přihlášeno: 11.02.1997
(30) Právo přednosti: 13.02.1996 US 1996/600744
02.10.1996 US 1996/726313
(40) Zveřejněno: 14.04.1999
(Věstník č. 4/1999)
(47) Uděleno: 17.10.2005
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: 14.12.2005
(Věstník č. 12/2005)
(86) PCT číslo: PCT/US1997/002220
(87) PCT číslo zveřejnění: WO 1997/029793

(11) Číslo dokumentu:

295 935

(13) Druh dokumentu: B6

(51) Int. Cl.⁷:

A 61 L 27/00

(73) Majitel patentu:

MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY,
Cambridge, MA, US
THE GENERAL HOSPITAL CORPORATION, Boston,
MA, US

(72) Původce:

Merrill Edward W., Belmont, MA, US
Harris William H., Belmont, MA, US
Jasty Murali, Weston, MA, US
Muratoglu Orhun, Cambridge, MA, US
Bragdon Charles R., Weymouth, MA, US
O'Connor Daniel O., East Taunton, MA, US
Venugopalan Premnath, Cambridge, MA, US

(74) Zástupce:

PATENTSERVIS Praha a.s., Jivenská 1, Praha 4, 14000

(54) Název vynálezu:

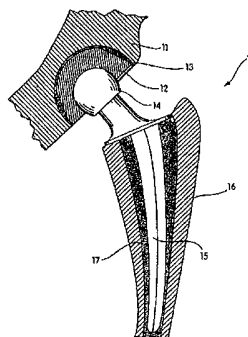
Radiačně modifikovaný polyethylen o velmi vysoké molekulové hmotnosti, způsob jeho výroby a lékařská protéza a průmyslový výrobek z něj zhotovené

(57) Anotace:

Radiačně modifikovaný polyethylen o velmi vysoké molekulové hmotnosti podle vynálezu má 2 nebo 3 tavné píky a zesíťovanou strukturu. Způsob výroby zesíťovaného polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti, který má 2 nebo 3 tavné píky, sestává z těchto kroků:

získání polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti sestávajícího z polymerních řetězců, který se zahřívá na teplotu nad teplotou tání uvedeného polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti, ozáření tohoto polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti tak, aby se zesíťovaly polymerní řetězce, a ochlazení tohoto ozářeného polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti.

Lékařská protéza pro použití uvnitř těla a průmyslový výrobek jsou zhotoveny z radiačně modifikovaného polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti.



CZ 295935 B6

Radiačně modifikovaný polyethylen o velmi vysoké molekulové hmotnosti, způsob jeho výroby a lékařská protéza a průmyslový výrobek z něj zhotovené

5 Oblast techniky

Tento vynález se týká radiačně modifikovaného polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti a lékařské protézy a průmyslového výrobku z něj zhotovených. Tyto protézy jsou použitelné zvláště jako implantáty kyčelního a kolenního kloubu. Tento vynález se dále týká způsobu výroby těchto protéz a materiálů, které jsou pro tuto přípravu používány.

Dosavadní stav techniky

15 Použití syntetických polymerů, například polyethylenu s velmi vysokou molekulovou hmotností v kombinaci s kovovými slitinami, způsobilo převratný pokrok v oblasti protetických pomůcek, například při jejich použití v pro celkovou náhradu kyčelního nebo kolenního kloubu. Opotřebením syntetického polymeru stykem s kovem kloubní náhrady může mít vážné nežádoucí účinky, které se zpravidla projeví až po několika letech. Různými studiemi bylo prokázáno, že takové opotřebením vede k uvolňování mikročástec polyethylenu do tkání v okolí protézy. Předpokládá se, že v důsledku abraze jsou krystalinity tvořené záhyby polymerního řetězce protahovány a na povrchu pohyblivých částí umělého kloubu vznikají fibrilární struktury. Protážené krystalinity mohou potom praskat za vzniku submikroskopických částec. Reakcí na sílicí vnikání těchto polyethylenových částec do prostoru mezi protézu a kost dochází k resorpci kosti v okolí protézy. Makrofágy, které jsou v mnoha případech neschopny pohltit tyto polyethylenové částičky, syntetizují a uvolňují velké množství cytokinů a růstových faktorů, což v konečném důsledku může vést k resorpci kosti osteoklasty a monocyty. Tato osteolýza může přispívat k mechanickému uvolňování součástí protézy, v jehož důsledku je někdy nutná opakovaná operace s příslušnými průvodními problémy.

30 V Polymer, 1989, Vol. 30, Květen, strany 866–873, Dijkstra et al je popsáno řetězení polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti (Ultra high molecular weight polyethylene – UHMWPE) a tavenině pomocí ozáření elektronovým paprskem. Toto ošetření UHMWPE syntetizuje homogenní síť, která vylepšuje materiálové vlastnosti jako jsou rázová pevnost, odolnost vůči odírání a tečení.

V abstraktu JP 4185651 je popsána příprava tvarovaného polymeru za použití fotosenzibilátoru a/nebo zesíťovacího činidla a ultrafialového světla.

40 Podstata vynálezu

Předmětem vynálezu je radiačně modifikovaný polyethylen o velmi vysoké molekulové hmotnosti (UHMWPE)), který má 2 nebo 3 tavné píky a zesíťovanou strukturu. UHMWPE je lineární nerozvětvený polyethylen o molekulové hmotnosti vyšší než 500 000, s výhodou o molekulové hmotnosti vyšší než 500 000, s výhodou o molekulové hmotnosti vyšší než 1 000 000, výhodněji o molekulové hmotnosti vyšší než 2 000 000, často je jeho molekulová hmotnost alespoň 8 000 000. V radiačně modifikovaném UHMWPE nelze zjistit přítomnost volných radikálů, tedy koncentrace volných radikálů je tak nízká, že ji není možné zjistit elektronovou paramagnetickou rezonancí. Tento UHMWPE je zesíťovaný, s výhodou je v podstatě neoxidovaný a odolný proti oxidaci.

55 Dalším předmětem vynálezu je protéza používaná uvnitř těla, vyrobená z radiačně modifikovaného UHMWPE, ve kterém nelze zjistit přítomnosti volných radikálů. Tímto zářením může být například γ -záření nebo elektronové záření. Použitý UHMWPE je zesíťovaný. S výhodou je použitý

UHMWPE v podstatě neoxidovaný a v podstatě odolný proti oxidaci. Variace zahrnují UHMWPE se dvěma tavnými píky nebo se třemi tavnými píky. V některých provedeních je za účelem snížení vzniku malých částeczek z protézy při jejím opotřebení během užívání obsah krystalické fáze v UHMWPE nižší než 50 %, tloušťka lamel nižší než 29 nm a modul pružnosti v tahu nižší než 940 MPa. Část protézy, například ve tvaru kloboučku nebo misky, může mít zátěžový povrch vyroben z UHMWPE. Tento zátěžový povrch může být ve styku s druhou částí protézy, jejíž povrch, přiléhající na povrch první části, je z kovového nebo keramického materiálu. Dochází tak ke snížení osteolytických a zánětlivých reakcí vznikajících při užívání implantovaných protéz.

Dalším předmětem tohoto vynálezu jsou průmyslově vyráběné předměty, například takové předměty se značně zatěžovaným povrchem a povlaky odolné proti opotřebení, vyráběné z takového UHMWPE. Jedním z provedení takových výrobků je tyčovina, ze které je možno vyrábět tvarované výrobky například obráběním.

Dalším předmětem vynálezu je způsob výroby zesítěného polyethylenu a velmi vysoké molekulové hmotnosti, který má 2 nebo 3 tavné píky, který sestává z těchto kroků:

získání polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti sestávajícího z polymerních řetězců, který se zahřívá na teplotu nad teplotu místnosti, ale pod teplotou tání uvedeného polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti,

ozáření tohoto polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti tak, aby se zesíťovaly polymerní řetězce, a

ochlazení tohoto ozářeného polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti.

Dalším předmětem vynálezu je způsob výroby lékařské protézy z radiačně modifikovaného polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti, který má 2 nebo 3 tavné píky, přičemž tato protéza poskytuje sníženou tvorbu částic z této protézy během jejího nošení, který sestává z těchto kroků:

získání radiačně modifikovaného polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti,

vyrobení lékařské protézy z tohoto polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti, přičemž tento polyethylen o velmi vysoké molekulové hmotnosti vytvoří uvedenou protézu, která má povrch vystavený zátěži.

Dalším aspektem tohoto vynálezu je zlepšený UHMWPE, který může být užíván buď ke shora uvedenému účelu, nebo jako materiál jiných výrobků.

Dalším aspektem tohoto vynálezu je UHMWPE, který má vysokou hustotu sítě a ve kterém nelze zjistit přítomnost volných radikálů.

Dalším aspektem tohoto vynálezu je zlepšený UHMWPE, který má zvýšenou odolnost proti opotřebení.

Protézy podle vynálezu pro použití v lékařství se vyrobí z radiačně modifikovaného UHMWPE, který má 2 nebo 3 tavné píky a ve kterém prakticky nelze zjistit přítomnost volných radikálů. Z tohoto materiálu se vyrobí protézy pro použití v lékařství, ze které vzniká nižší množství částeczek opotřebením při používání a jejíž zatěžovaný povrch je zhotoven z UHMWPE. Výroba této protézy může být prováděna standardními způsoby, známými odborníkům v příslušné oblasti, například obráběním.

Shora uvedený stručný popis vynálezu je možno lépe pochopit z následujícího podrobného popisu ve spojení s obrázky, které jsou k němu připojeny.

5 Přehled obrázků na výkresech

Obr. 1 je příčný řez středem protézy kyčelního kloubu podle preferovaného provedení tohoto vynálezu.

10 Obr. 2 je pohled ze strany na protézu kloubní jamky stehenní kosti znázorněnou na obr. 1.

Obr. 3 je příčný řez podle linie 3–3 na obr. 2.

15 Obr. 4 je znázornění závislosti stupně krystalinity a teploty tání UHMWPE, ozařovaného ve formě taveniny, na dávce záření.

Obr. 5 je mikrosnímek naleptaného povrchu běžného UHMWPE, zhotovený pomocí rastrovací elektronové mikroskopie, který znázorňuje krystalickou strukturu tohoto materiálu.

20 Obr. 6 je mikrosnímek naleptaného povrchu UHMWPE modifikovaného ozařováním taveniny, zhotovený při přibližně stejném zvětšení pomocí rastrovací elektronové mikroskopie, který znázorňuje krystalickou strukturu tohoto materiálu.

25 Obr. 7 je znázornění závislosti stupně krystalinity a teploty tání v různých hloubkách protézy jamky kyčelního kloubu, hotoveného z UHMWPE ozařovaného ve formě taveniny.

Obr. 8 je znázornění tavných endotherm DSC pro UHMWPE Heichst–Celanese GUR 4050, připravený ozařováním za tepla a částečným adiabatickým tavením (WIR–AM), s následováním zahřátím a bez tohoto zahřátí.

30 Obr. 9 je znázornění tavných endotherm DSC pro UHMWPE Hoechst–Celanese GUR 1050, připravený ozařováním za tepla a částečným adiabatickým tavením (WIR–AM), s následováním zahřátím a bez tohoto zahřátí.

35 Obr. 10 je znázornění závislosti teploty na čase při adiabatickém zahřívání UHMWPE modifikovaného pomocí metody WIR–AM s teplotou přehřátí 130 °C.

40 Obr. 11 je znázornění tahových křivek nemodifikovaného UHMWPE, UHMWPE modifikovaného způsobem CIR–SM a UHMWPE modifikovaného způsobem WIR–AM.

Podrobný popis vynálezu

45 Předmětem tohoto vynálezu je protéza pro použití v lékařství, určená k implantaci, zhotovená z polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti (UHMWPE), který má 2 nebo 3 tavné píky a zesíťovanou strukturu a ve kterém prakticky nelze zjistit přítomnost volných radikálů.

50 Celkové znázornění protézy pro použití v lékařství ve formě protézy kyčelního kloubu 10 je uvedeno na obr. 1. Součástí znázorněné protézy je běžná kulová hlavice 14, připojená krčem ke dřívku 15, který je běžným cementem 17 připojen ke stehenní kosti 16. Kulovou hlavici může být obvyklá hlavice zhotovená z oceli nebo jiných slitin běžně používaných slitin. Poloměr hlavice těsně odpovídá poloměru vnitřnímu poloměru protézy jamky kyčelního kloubu 12, která je připevněna cementem 13 přímo k pánevní kosti 11. Jinou možností je, že na pánevní kost 11 je zacementována kovová kyčelní vložka, a protéza jamky kyčelního kloubu 12, umístěná v kyčelní vložce je spojena s kovovou kyčelní vložkou způsobem, který je znám odborníkům vtéto oblasti.

55

Konkrétní tvary protéz tohoto typu se mohou značně lišit. Je známo mnoho konstrukcí protéz kyčelního kloubu a jsou známy i jiné protézy, jako protézy kolenního kloubu, protézy užívané pro kloubů v oblasti kotníku, zápěstí a prstních kloubů. Všechny tyto protézy mohou být zlepšeny tímto způsobem, že alespoň jeden ze zatěžovaných povrchů bude zhotoven z vysokomolekulárního polyethylenu podle tohoto vynálezu. Tyto zatěžovací povrchy mohou být povrchy vrstev, vložen nebo celých pomůcek, jak je znázorněno na obr. 1. Ve všech případech je výhodné, aby tento zatěžovaný povrch byl ve styku s kovovou nebo keramickou součástí protézy, takže tyto dva materiály mohou po sobě snadno klouzat. Jak je známo, může být povrch, ale kterém nastává toto vzájemné klouzání, narušován a postupně opotřeben. Toto opotřebení může být podstatným způsobem sníženo, je-li používán materiál podle tohoto vynálezu.

Na obr. 2 je protéza jamky kyčelního kloubu 12 znázorněna jako dutá součást půlkulovitěho tvaru, jejíž celkový tvar je lépe zřejmý z jejího průřezu, znázorněného na obr. 3. Jak již bylo uvedeno, není nutné, aby vnější povrch 20 protézy jamky kyčelního kloubu byl kruhovitý nebo polokruhovitý, a je možné aby byl hranatého tvaru, nebo jakéhokoliv jiného tvaru, který může přímo doléhat na pánevní kost, nebo na kovovou vložku, která doléhá na pánevní kost. Poloměr protézy jamky kyčelního kloubu, znázorněný vztahovou značkou 21 na obr. 3, činí s výhodou 20 až 35 mm. Tloušťka protézy jamky kyčelního kloubu, měřená od povrchu její polokulovité dutiny ke vnějšímu povrchu 20, je s výhodou asi 8 mm. Vnější poloměr je s výhodou 20 až 35 mm.

V některých případech může být kulová hlavice vyrobena z UHMWPE podle tohoto vynálezu a protéza jamky kyčelního kloubu z kovu, s výhodou jsou však protéza jamky kyčelního kloubu nebo vložka, na kterou je tato protéza připevněna, zhotovovány z UHMWPE, a na ně doléhají kulová hlavice z kovu. V praxi používané způsoby připevnění částí protézy ke kostem se případ od případu značně liší.

Protézou pro použití v lékařství podle tohoto vynálezu se rozumí celá protéza pro použití v lékařství nebo její části, tj. jedna z jejích částí, určená její vrstva nebo podložka. Součástí této protézy pro použití v lékařství jsou například náhrady částí kloubů a kostí, například náhrady částí kyčle, kolena, ramena, kotníku nebo prstu. Protézou může být výrobek tvaru kloboučku nebo misky, který má povrch schopný odolávat zátěži. Předmětem tohoto vynálezu jsou rovněž jiné části známé odborníkům v příslušné oblasti. Může se jednat rovněž o protézy vyrobené z jiného materiálu než UHMWPE, které však obsahují povrchy vystavené zátěži, jejichž materiál je předmětem tohoto vynálezu.

Protézy podle tohoto vynálezu mají výhodné vlastnosti při styku se součástmi obsahujícími kovy, například slitiny kobaltu a chromu, nerezovou ocel, titanové slitiny nebo slitiny niklu a kobaltu. Tak například náhrada kyčelního kloubu sestává z části ve formě kalíšku o vnitřním průměru 25 mm, která je v bezprostředním styku s kovovou koulí o průměru 25 mm. Povrch kalíšku, který je vystaven zátěži, je vyroben z UHMWPE podle tohoto vynálezu, a jeho tloušťka je s výhodou alespoň 1 mm, výhodněji alespoň 2 mm, ještě výhodněji alespoň 6 mm a nejméně výhodněji alespoň 8 mm.

Tyto protézy mohou mít jakýkoli standardní tvar nebo podobu, nebo speciální tvar podle individuální zakázky, je však podmínkou, aby alespoň jeden jejich povrch vystavený zátěži byl zhotoven z UHMWPE podle tohoto vynálezu.

Protézy podle tohoto vynálezu jsou netoxické. Nedochází k jejich narušení působením součástí lidského těla, například působením krve nebo tělních tekutin. Je možné je sterilizovat standardními postupy, včetně sterilizace teplem a ethylenoxidem.

UHMWPE je lineární nerozvětvený polyethylen o velmi vysoké molekulové hmotnosti, což znamená o molekulové hmotnosti vyšší než 500 000, s výhodou o molekulové hmotnosti vyšší než 1 000 000, výhodněji o molekulové hmotnosti vyšší než 2 000 000. Často je jeho molekulová

hmotnost vyšší než 8 000 000. Počáteční průměrnou molekulovou hmotností je míněna molekulová hmotnost UHMWPE používaného jako výchozí materiál, před jeho ozářením.

5 Běžný UHMWPE je získáván standardním způsobem, za použití Ziegler-Nattových katalyzátorů. Polymerní řetězce rostoucí z povrchu katalyzátoru krystalizují tím způsobem, že vzájemným spojením jejich částí vznikají krystaly tvořené záhyby řetězců. Příklady UHMWPE dodávaných ve formě prášků, jsou polyethylen Hifax Grade 1900 (vyráběný firmou Montell, Wilmington, Delaware), a molekulové hmotnosti asi 2 000 000 g/mol, neobsahující stearát vápenatý; GUR 4150, známý rovněž jako GUR 415 (vyráběný firmou Hoechst Celanese Corp., Houston, TX), o molekulové hmotnosti asi 4 000 000 až 5 000 000 g/mol, který obsahuje 500 ppm stearátu vápenatého; GUR 4050, (vyráběný firmou Hoechst Celanese Corp., Houston, TX), o molekulové hmotnosti asi 4 000 000 až 5 000 000 g/mol, a neobsahuje stearát vápenatý; GUR 4120, (vyráběný firmou Hoechst Celanese Corp., Houston, TX), o molekulové hmotnosti asi 2 000 000 g/mol, který obsahuje 500 ppm stearátu vápenatého; GUR 4020, (vyráběný firmou Hoechst Celanese Corp., Houston, TX), o molekulové hmotnosti asi 2 000 000 g/mol, a neobsahující stearát vápenatý; GUR 1050, (vyráběný firmou Hoechst Celanese Corp., Německo), o molekulové hmotnosti asi 4 000 000 až 5 000 000 g/mol, který obsahuje 500 ppm stearátu vápenatého; a GUR 1120, (vyráběný firmou Hoechst Celanese Corp., Německo), o molekulové hmotnosti asi 2 000 000, který obsahuje 500 ppm stearátu vápenatého. UHMWPE preferovanými pro použití v lékařství jsou GUR 4150 a GUR 1020. Průsýřící se rozumí prášek.

UHMWPE může být zpracováván různými způsoby, například pístovým vytlačováním, lisováním nebo přímým lisováním. Při pístovém vytlačování se prášek UHMWPE protlačuje vyhřívaným prostorem, čímž se přemění na výlisky ve tvaru tyčí (výrobky tohoto typu možno obdržet např. od Westlake Plastics, Lenni, PA). Při lisování je prášek UHMWPE vytlačován působením vysokého tlaku do formy (výrobky tohoto typu možno obdržet např. od Poly-Hi Solidur, Fort Wayne, IN, nebo od Perples, Stanmore, U.K.). Tvar formy může být například tlustý list nebo deska). Přímé lisování se používá hlavně pro výrobu síťovitých výrobků, například součástí protéz kyčelního kloubu nebo tibiálních implantátů do kolenního kloubu (možno obdržet například od firmy Zimmer, Inc., Warsaw, IN).

Při tomto způsobu zpracování je prášek UHMWPE slisován přímo do konečného tvaru. „Hokejové kotouče“, nebo kotouče se obecně získávají řezáním z tyče vyrobené z tyče získané pístovým vytlačováním nebo z desky získané lisováním.

35 Radiačně modifikovaným UHMWPE se míní UHMWPE, který byl podroben působení záření, například γ -záření nebo elektronového záření za účelem vzájemného spojení řetězců tohoto polymeru.

40 Koncentrace volných radikálů, která je tak nízká, že jejich přítomnost nelze prakticky zjistit, je taková koncentrace volných radikálů, že ji není možno zjistit pomocí elektronové paramagnetické rezonance způsobem popsáným v publikaci Jahan a j., J. Biomedical Material Reseach 25, 1005 (1991). Volnými radikály jsou například trans-vinylénové radikály. UHMWPE, který byl ozářen při teplotě pod jeho teplotou tání ionizujícím zářením, obsahuje příčné vazby, jakož i zmrzlé radikály s dlouhou dobou životnosti. Tyto volné radikály reagují v průběhu delších časových období s kyslíkem a způsobují zkřehnutí UHMWPE v důsledku oxidační degradace. Výhodou UHMWPE a protéz pro použití v lékařství podle tohoto vynálezu je skutečnost, že je používán radiačně modifikovaný UHMWPE, ve kterém prakticky nelze zjistit přítomnost volných radikálů. Volné radikály mohou být odstraněny jakýmkoliv vhodným způsobem například zahříváním UHMWPE nad jeho teplotou tání tak, aby došlo k roztavení v podstatě veškeré krystalické fázi. Po roztavení krystalické fáze jsou volné radikály schopny rekombinovat a tím dojde k jejich eliminaci.

UHMWPE, používaný při postupech podle tohoto vynálezu je zesíťovaný a má 2 nebo 3 tvavné píky. 55 Výhodou zesíťované struktury je snížená tvorba částic opotřebením materiálu protézy.

Výhodné je, aby UHMWPE nebyl v podstatě oxidován. Vzorkem zesíťovaného materiálu, který je považován za podstatě neoxidovaný vzorek se rozumí takový vzorek materiálu, v jehož infračervených spektrech je poměr ploch karbonylového píku při 1740 cm^{-1} přibližně stejný, jako tento poměr pro tentýž vzorek před zesíťováním.

Výhodné je, aby UHMWPE byl v podstatě odolný proti oxidaci. Za materiál, který je v podstatě odolný proti oxidaci, je považován takový materiál, který zůstává v podstatě neoxidován po dobu alespoň 10 let. S výhodou je tato doba alespoň 20 let, výhodněji 30 let a nejméně výhodněji se jedná o takový materiál, který zůstává v podstatě neoxidován po celou dobu života pacienta.

V některých provedeních má UHMWPE tři tavné píky. První tavný pík leží s výhodou v rozmezí $105\text{ až }120\text{ }^{\circ}\text{C}$, výhodněji v rozmezí $110\text{ až }120\text{ }^{\circ}\text{C}$ a nejméně výhodněji při $118\text{ }^{\circ}\text{C}$. Druhý tavný pík leží s výhodou v rozmezí $125\text{ až }140\text{ }^{\circ}\text{C}$, výhodněji v rozmezí $130\text{ až }140\text{ }^{\circ}\text{C}$, ještě výhodněji při $135\text{ }^{\circ}\text{C}$ a nejméně výhodněji při $137\text{ }^{\circ}\text{C}$. Třetí tavný pík leží s výhodou v rozmezí $140\text{ až }150\text{ }^{\circ}\text{C}$, výhodněji v rozmezí $140\text{ až }145\text{ }^{\circ}\text{C}$, a nejméně výhodněji při $144\text{ }^{\circ}\text{C}$. V některých provedeních má UHMWPE dva tavné píky. První tavný pík leží s výhodou v rozmezí $105\text{ až }120\text{ }^{\circ}\text{C}$, výhodněji v rozmezí $110\text{ až }120\text{ }^{\circ}\text{C}$ a nejméně výhodněji při $118\text{ }^{\circ}\text{C}$. Druhý tavný pík leží s výhodou v rozmezí $125\text{ až }140\text{ }^{\circ}\text{C}$, výhodněji v rozmezí $130\text{ až }140\text{ }^{\circ}\text{C}$, ještě výhodněji při $135\text{ }^{\circ}\text{C}$ a nejméně výhodněji při $137\text{ }^{\circ}\text{C}$. V některých provedeních má UHMWPE jeden tavný pík. Tento tavný pík leží s výhodou v rozmezí $125\text{ až }140\text{ }^{\circ}\text{C}$, výhodněji v rozmezí $130\text{ až }140\text{ }^{\circ}\text{C}$, ještě výhodněji při $135\text{ }^{\circ}\text{C}$ a nejméně výhodněji při $137\text{ }^{\circ}\text{C}$. Počet tavných píků se stanoví diferencíální stanicí kalorimetrií (differential scanning calorimetry – DSC) při rychlosti zahřívání $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Polymerní struktura UHMWPE, používaného v protézách podle tohoto vynálezu, způsobu snížení množství částic tohoto materiálu vznikajících jeho opotřebením. V důsledku snížení počtu částic, které jsou z protézy odplavovány do tkání těla, se prodlužuje životnost protézy. S výhodou může protéza setrvat v těle po implantaci po dobu 10 let, výhodněji po dobu 20 let a nejméně výhodněji po celou dobu života pacienta.

Tento vynález se rovněž týká jiných průmyslových výrobků, vyráběných z radiačně modifikovaného UHMWPE, který má 2 nebo 3 tavné píky a zesíťovanou strukturu.

S výhodou je pro tento účel používán zesíťovaný UHMWPE. S výhodou je používán UHMWPE, který je v podstatě odolný proti oxidaci. V některých případech má tento UHMWPE tři tavné píky. V některých případech má tento UHMWPE dva tavné píky. V některých případech má tento jeden tavný pík. S výhodou má tento UHMWPE dva tavné píky. Tyto výrobky mohou být tvarované i netvarované, včetně výrobků vyráběných obráběním, jako jsou kloboučky, ozubená kola, matice, kola sběračů, šrouby, svorníky, kabely, trubky a podobně, tyče, fólie, válce, desky a vlákna. Tvarované předměty mohou být vyráběny například obráběním. Prvotním výrobkem může být například tyčovina, ze které je možno obráběním vyrábět tvarované výrobky. Tyto výrobky jsou zvláště vhodné pro použití tam, kde dochází ke značnému namáhání, například jako výrobky odolné proti opotřebením, výrobky, jejichž povrch snáší vysoké mechanické zatížení, například v důsledku toho, že se jedná o pohyblivé součásti a jako náhrada výrobků obvykle vyráběných z kovu. Tenké fólie nebo listy z UHMWPE podle tohoto vynálezu mohou být rovněž například lepením připevněny k povrchům jiných materiálů, a tak může být získán povrch odolný vysoké zátěži a opotřebením.

Předmětem tohoto vynálezu je rovněž radiačně modifikovaný UHMWPE který má 2 nebo 3 tavné píky a zesíťovanou strukturu.

S výhodou je tento UHMWPE v podstatě neoxidovaný a v podstatě odolný proti oxidaci. V některých provedeních má tento UHMWPE tři tavné píky. V některých provedeních má tento UHMWPE dva tavné píky. V některých provedeních má tento UHMWPE jeden tavný pík. S výhodou má tento UHMWPE dva tavné píky. V závislosti na postupu, kterým je UHMWPE podle

tohoto vynálezu vyráběn, se mohou v tomto materiálu vyskytovat určité nečistoty, včetně například stearátu vápenatého, separační činidla na formy, nastavovací plniva, antioxidanty a/nebo jiná obvyklá aditiva používaná pro polyetylen.

- 5 Předmětem tohoto vynálezu je dále způsob výroby zesíťovaného UHMWPE, který má zesíťovanou strukturu a 2 nebo 3 tavné píky.

Tento UHMWPE je především určen pro použití jako materiál vysoce namáhaných výrobků, které mají mít velkou odolnost proti opotřebení. Vychází se z běžného UHMWPE. Tento UHMWPE 10 může být například ve formě tyčí, formovaných tyčí, kotoučů, povlaku nebo tvarovaného výrobku, který má například tvar kalíšku nebo misky a je určen pro použití jako součást protézy pro použití v lékařství. Běžným UHMWPE se rozumí běžný (lineární) polyetylen o vysoké hustotě a o molekulové hmotnosti vyšší než 500 000. S výhodou je molekulová hmotnost výchozího UHMWPE vyšší než 2 000 000. Počáteční molekulová hmotnost výchozího UHMWPE vyšší než 15 2 000 000. Počáteční molekulovou hmotností se rozumí průměrná molekulová hmotnost výchozího UHMWPE před ozářením. Účelem ozářování UHMWPE je zesíťení jeho polymerních řetězců. Ozářování může být prováděno v inertní atmosféře nebo inertní atmosféra nemusí být používána. S výhodou se ozářování provádí bez přítomnosti inertní atmosféry, například na vzduchu.

20 Způsob ozáření UHMWPE, jež není součástí tohoto vynálezu, je tzv. metoda CIR-SM, tj. ozářování za studena a následující tavení (cold irradiation and subsequent melting). Při tomto provedení je používán UHMWPE při teplotě místnosti nebo při teplotě nižší než teplota místnosti. S výhodou je tato teplota 20 °C. UHMWPE je možno ozářovat například γ -zářením nebo elektronovým zářením. Obecně platí, že γ -záření proniká hlouběji, je však nutné, aby působilo déle, což 25 způsobuje oxidaci ve větší hloubce. Elektronové záření obecně neproniká tak hluboko pod povrch, ozářování však není třeba provádět tak dlouho a možnost rozsáhlejší oxidace je omezena. Ozářování se provádí takovým způsobem, aby docházelo ke vzájemnému spojování řetězců. Volbou dávky záření je možno řídit stupeň zesíťení a krystalinitu konečného produktu, kterým je modifikovaný UHMWPE. S výhodou je celková absorbovaná dávka 0,5 až 1000 Mrad, výhodněji 30 1 až 100 Mrad, ještě výhodněji 4 až 30 Mrad, velmi výhodně 20 Mrad a nejméně 15 Mrad. S výhodou je intenzita dávky omezena tak, aby zahříváním materiálu nedocházelo k roztavení ozářovaného materiálu. Je-li používáno γ -záření, je preferovaná intenzita dávky 0,05 až 0,2 Mrad/min. Při použití elektronového záření je intenzita dávky s výhodou 0,05 až 3000 Mrad/min, výhodněji 0,05 až 5 Mrad/min a nejméně 0,05 až 0,2 Mrad/min. Intenzita 35 ozářování je u elektronového záření stanovována z těchto parametrů: (i) výkon urychlovače v kW, (ii) rychlost dopravníku, (iii) vzdálenost mezi povrchem ozářovaného materiálu a výstupem elektronového paprsku z akcelarátoru, (iv) šířka elektronového paprsku. Intenzita ozářování je v zařízení na ozářování elektronovými paprsky často udávána v Mrad a jeden průchod ozářovaného předmětu pod kmitajícím elektronovým paprskem Mrad/pass. Mezi údaji intenzity dávky 40 v Mrad/min a v Mrad/pass je tento vztah:

$$D_{\text{Mrad/min}} = D_{\text{Mrad/pass}} \times v_c/l,$$

45 kde $D_{\text{Mrad/min}}$ je intenzita dávky v Mrad/min, $D_{\text{Mrad/pass}}$ je intenzita dávky v Mrad/pass, v_c je rychlost dopravníku a l je délka předmětu který je unášen přes oblast, na kterou podává kmitající elektronový paprsek. Je-li používáno elektronové záření, může být změnou energie elektronů měřeno hloubka, do které elektronové paprsky pronikají. S výhodou do energie elektronových paprsků 0,5 až 12 MeV, výhodněji 5 až 12 MeV. Tato variabilita je zvláště vhodná, jsou-li ozářovány předměty o různé tloušťce nebo hloubce, například jamka kyčelního kloubu, která je součástí 50 protézy pro použití v lékařství.

Ozářovaný UHMWPE se zahřívá nad jeho teplotou tání tak, aby v něm prakticky nebylo možno zjistit přítomnost volných radikálů. Tímto zahřátím se stávají molekuly polymeru dostatečně pohyblivými, aby byla eliminována jejich fixace, daná krystalickou strukturou polymeru, čímž je 55 umožněno, aby v podstatě všechny volné radikály zrekombinovaly. S výhodou je UHMWPE za-

- hříván na teplotu v rozmezí 137 až 300 °C, výhodněji na teplotu 140 až 300 °C, ještě výhodněji na teplotu 140 až 190 °C, ještě výhodněji na teplotu 145 až 300 °C, ještě výhodněji na teplotu 145 až 190 °C, ještě výhodněji na teplotu 146 až 190 °C a nejméně výhodněji na teplotu 150 °C. S výhodou je materiál udržován zahřátý po dobu v rozmezí 0,5 minut až 24 hodin, výhodněji po dobu od 1 hodiny do 3 hodin a nejméně výhodněji po dobu 2 hodin. Zahřívání může být prováděno například na vzduchu, v inertním plynu, například v dusíku argonu nebo v heliu, v reaktivní atmosféře, např. v acetylénu, nebo ve vakuu. Je-li zahřívání prováděno po delší dobu, je výhodné použít inertní atmosféru, nebo je provádět ve vakuu.
- Dalším způsobem, který není součástí tohoto vynálezu, je tzv. metoda WIR-SM, tj. ozařování za tepla a následující tavení (warm irradiation and subsequent melting). Při tomto způsobu je používaný UHMWPE předehříván na teplotu nižší, než je jeho teplota tání. Předehřívání může být prováděno v inertním nebo neinertním prostředí. S výhodou je toto předehřívání prováděno na vzduchu. UHMWPE je s výhodou předehříván na teplotu 20 až 135 °C, výhodněji na teplotu vyšší než 20 až 135 °C a nejméně výhodněji na teplotu 50 °C. Ostatní podmínky modifikace jsou stejné jako u metody CIR-Sm, s výjimkou intenzity dávky, která je v případě užití elektronového záření s výhodou 0,05 až 10 Mrad/min, výhodněji 4 až 5 Mrad/min a v případě, že je používáno γ -záření, s výhodou 0,05 až 0,2 Mrad/min a výhodněji 0,2 Mrad/min.
- Výhodný způsob pro výrobu radiačně modifikované UHMWPE majícího zesíťovanou strukturu a 2 nebo 3 tavné píky nárokováný tímto vynálezem je tzv. metoda Wir-AM, tj. ozařování za teploty a adiabatické tavení (warm irradiation and adiabatic melting). Při této metodě se UHMWPE předehřívá na teplotu pod jeho teplotou tání. Předehřívání může být prováděno v inertním nebo neinertním prostředí. S výhodou je toto předehřívání prováděno na vzduchu. Předehřívání je možno provádět například v sušárně, s výhodou se předehřívání provádí na teplotu v rozmezí od 100 °C do teploty ležící pod teplotou tání UHMWPE. S výhodou se UHMWPE předehřívá na teplotu v rozmezí 100 až 135 °C, výhodněji na teplotu asi 130 °C a nejméně výhodněji na teplotu asi 120 °C. S výhodou je UHMWPE umístěn v izolačním materiálu, který snižuje únik tepla během provádění procesu. Tímto teplem se rozumí teplo dodané při předehřívání před ozařováním a teplo, které vzniká při ozařování. Izolačním materiálem se rozumí jakýkoliv typ materiálu, který má izolační vlastnosti, například izolační materiál na bázi skelných vláken.
- Předehřátý UHMWPE se potom tak intenzivně ozařuje na tak vysokou dávkou, aby došlo k roztavení prakticky všech krystalů v něm obsažených, a tím aby byla možná eliminace prakticky všech volných radikálů, jejichž přítomnost v materiálu může být zjištěna, a které jsou vytvářeny ozařováním. S výhodou je používáno elektronové záření, které způsobuje tzv. adiabatické zahřívání. Adiabatickým zahříváním se rozumí proces, při kterém nedochází k žádné ztrátě tepla do okolí při ozařování. Překročí-li teplota teplotu tání materiálu, dochází v důsledku adiabatického zahřívání k adiabatickému tavení. Adiabatickým tavením se rozumí úplné nebo částečné roztavení. Minimální celková dávka se stanoví jako množství tepla, které je nutné k tomu, aby se polymer zahřívá z jeho počáteční teploty (například z teploty, na kterou byl předehřát a jejíž výše byla uvedena dříve) na teplotu, kdy dochází k jeho tání, teplo nutné k roztavení všech krystalů a teplo nutné k zahřátí polymeru na stanovenou teplotu ležící nad jeho teplotou tání. Dále uvedené rovnice popisuje stanovení celkové dávky:

$$\text{celková dávka} = c_{ps} (T_m - T_i) + \Delta H_m + c_{pm} (T_f - T_m)$$

kde c_{ps} (= 2 J/g/°C) a c_{pm} (= 3 J/g/°C) jsou tepelné kapacity UHMWPE v pevném stavu a v tavenině, ΔH_m (= 146 J/g) je teplo tání neozářeného polymeru Hoechst Celanese GUR 415 ve formě tyčí, T_i je počáteční teplota a T_f je konečná teplota. Konečná teplota by měla být nad teplotou tání UHMWPE.

S výhodou je konečná teplota UHMWPE 140 až 200 °C, výhodněji 145 až 190 °C, ještě výhodněji 146 až 190 °C a nejméně výhodněji 150 °C. Při teplotách nad 160 °C se začínají v polymeru vytvářet bubliny a praskliny. Intenzita ozařování je při použití elektronového záření s výhodou 2 až

3000 Mrad/min, výhodněji 2 až 30 Mrad/min, ještě výhodněji 7 až 25 Mrad/min, výhodněji 2 až 30 Mrad/min, ještě výhodněji 7 až 25 Mrad/min, ještě výhodněji 20 Mrad/min a nejméně výhodněji 7 Mrad/min. Celková absorbovaná dávka záření je s výhodou 1 až 100 Mrad. Při použití shora uvedené rovnice je absorbovaná dávka pro počáteční teplotu 130 °C a konečnou teplotu 150 °C
5 rovna 22 Mrad.

Při tomto provedení dochází k zahřívání dříve popsaným adiabatickým zahříváním.

V některých provedeních nastává úplné roztavení UHMWPE v důsledku adiabatického zahřívání.
10 V jiných provedeních je roztavení UHMWPE v důsledku adiabatického zahřívání pouze částečné. S výhodou se vedle adiabatického zahřívání dodává teplo ještě z dodatečného zdroje v takovém množství, aby konečná teplota UHMWPE byla nad teplotou tání UHMWPE a tím bylo dosaženo úplného roztavení UHMWPE. S výhodou je tato teplota dosažena při použití dodatečného zdroje 140 až 200 °C, výhodněji 145 až 190 °C, ještě výhodněji 146 až 190 °C a nejméně
15 výhodněji 150 °C.

Dalším způsobem, který není součástí tohoto vynálezu, je tzv. metoda CIR-AM, tj. ozařování za studena a následující adiabatické zahřívání (cold irradiation and adiabatic heating). V tomto způsobu se používá UHMWPE, jehož původní teplota je teplota místnosti nebo teplota nižší než
20 teplota místnosti, taví shora popsaným způsobem adiabatickým zahříváním bez dodatečného zahřívání nebo s dodatečným zahříváním.

Předmětem tohoto vynálezu je rovněž způsob výroby protézy pro použití v lékařství z UHMWPE majícího zesíťovanou strukturu a 2 nebo 3 tavné píky. Z tohoto UHMWPE se vyrobí protéza pro
25 použití v lékařství, které se vyznačuje sníženým vznikem částic během jejího opotřebení a jejíž zatěžovaný povrch je zhotoven z UHMWPE. Výroba této protézy se provádí standardním způsobem, známým odborníkům v dané oblasti, například obráběním.

Tento vynález také poskytuje použití radiačně modifikovaného UHMWPE pro zhotovení lékařské protézy. Je poskytnuta tvarovaná protéza, zhotovená z radiačně modifikovaného UHMWPE,
30 ve kterém prakticky nelze zjistit přítomnost volných radikálů. Tato protéza se aplikuje pacientovi, jehož zdravotní stav vyžaduje tento léčebný postup. Tato protéza se vyznačuje sníženým vznikem částic během jejího opotřebení. V preferovaném provedení této protézy je její zatěžovaný povrch zhotoven z polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti.
35

Podle ještě dalšího provedení tohoto vynálezu se vyrábí protéza pro použití v lékařství z polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti (UHMWPE), který obsahuje méně než 50 %
40 krystalické fáze, dále obsahuje krystaly o tloušťce lamel nižší než 29 nm, a jehož modul pružnosti v tahu je nižší než 940 MPa, aby se snížila tvorba drobných částic, vznikajících během opotřebení této protézy.

UHMWPE používaný při tomto provedení obsahuje méně než 50 % krystalické fáze, s výhodou méně než 40 % krystalické fáze. Obsahem krystalické fáze se rozumí poměrná část polymeru, který je krystalický. Obsah krystalické fáze se vypočte ze známé hmotnosti vzorku (hmotnost w ,
45 uvedená v g), z tepla absorbovaného vzorkem při jeho tavení (E v J) a z tepla tání polyethylenu ve 100 % krystalickém stavu ($\Delta H^0 = 290$ J/g) za použití tohoto vztahu:

$$\text{obsah krystalické fáze } v \% = \frac{E}{w \cdot \Delta H^0}$$

Krystalická fáze UHMWPE používaného při tomto provedení obsahuje lamely o tloušťce nižší než 29 nm, s výhodou o tloušťce nižší než 20 nm, nejméně výhodněji o tloušťce nižší než 10 nm. Tloušťkou lamel se rozumí tloušťka lamel tvořících krystaly, vypočtená podle tohoto vztahu:
55

$$l = \frac{2 \cdot \sigma_e \cdot T_m^0}{\Delta H^0 \cdot (T_m^0 - T_m) \cdot \rho}$$

- 5 kde σ_e je volná povrchová energie polyethylenu ($9,28 \cdot 10^{-6} \text{ J/cm}^3$), ΔH^0 je vypočtené teplo tání polyethylenu ve 100 % krystalickém stavu (290 J/g), ρ je hustota krystalických oblastí ($1,005 \text{ g/cm}^3$), T_m^0 je teplota tání dokonalého krystalu polyethylenu ($418,15 \text{ K}$) a T_m je experimentálně zjištěná teplota tání vzorku.
- 10 Modul pružnosti v tahu UHMWPE podle tohoto vynálezu je nižší než 940 MPa , s výhodou nižší než 600 MPa , výhodněji nižší než 400 MPa a nejméně výhodněji nižší než 200 MPa . Modulem pružnosti v tahu se rozumí poměr napětí k protažení při protažení nižším než $0,5 \%$, měřený metodou podle ASTM 638 M III.
- 15 S výhodou je obsah krystalické fáze UHMWPE podle tohoto vynálezu přibližně 40% , tloušťka lamel krystalů přibližně 10 nm a modul pružnosti v tahu přibližně 200 MPa .

UHMWPE podle tohoto vynálezu neobsahuje zamrzlé volné radikály, například trans-vinylénové radikály. S výhodou je tvrdost UHMWPE podle tohoto vynálezu nižší než tvrdost odpovídající hodnotě 65 ve stupni Shore D, s výhodou je tato tvrdost nižší než odpovídá hodnotě 55 ve stupnici Shore D, nejméně výhodněji je tato tvrdost nižší, než odpovídá hodnotě 50 ve stupnici Shore D. Tvrdostí se rozumí vrypová tvrdost měřená ve stupnici Shore D pomocí tvrdoměru popsánoho ve formě ASTM D2240. S výhodou je UHMWPE podle tohoto vynálezu v podstatě neoxidovaný. Polymerní struktura je do značné míry zesítněná, takže podstatná část polymeru se nerozpouští v dekalinu. Podstatnou částí se rozumí alespoň 50 hmotn. % sušiny polymeru. Nerozpustností v dekalinu se rozumí nerozpustnost v dekalinu při $150 \text{ }^\circ\text{C}$ a době rozpouštění 24 h . S výhodou má UHMWPE podle tohoto vynálezu vysoký stupeň zapletení řetězců, což způsobuje tvorbu nedokonalých krystalů a snižuje stupeň krystalinity. Stupněm zapletení řetězců se rozumí množství bodů, ve kterých dochází k zapletení řetězců se rozumí množství bodů, ve kterých dochází k zapletení řetězců na jednotku objemu. Vyšší stupeň zapletení řetězců se projeví neschopností vzorku polymeru krystalizovat do stejné míry jako běžný UHMWPE, což se projevuje snížením stupně krystalinity.

35 Předmětem tohoto vynálezu jsou rovněž jiné výrobky zhotovené z UHMWPE podle tohoto vynálezu, jehož stupeň krystalinity je nižší než 50% , jehož tloušťka lamel je nižší než 29 nm a jehož modul pružnosti v tahu je nižší než 940 MPa . Takovými výrobky jsou tvarované výrobky a netvarované výrobky, například výrobky získané obráběním, jako jsou kloboučky, ozubená kola, matice, kola sběračů, šrouby, svorníky, kabely, trubky, tyče, fólie, válce, desky a vlákna a podobně a materiál v podobě tyčí, válců, fólie, desek a vláken. Tvarované výrobky mohou být vyráběny například obráběním. Tyto výrobky jsou zvláště vhodné pro ta použití na povrchy vystavené zátěží, je rovněž možno z těchto materiálů vyrábět výrobky, které se obvykle vyrábějí z kovu. Tenké fólie na listy z UHMWPE, který byl radiačně modifikován, mohou být rovněž připevňovány na podkladové materiály a mohou být takto používány jako průhledné povrchy snášející vysoké zatížení a odolné proti opotřebení.

45 Předmětem tohoto vynálezu je rovněž UHMWPE s unikátní polymerní strukturou s obsahem krystalické fáze nižší než 50% , s tloušťkou lamel krystalů nižší než 29 nm , a modulem pružnosti v tahu nižším než 940 MPa . V závislosti na způsobu přípravy tohoto UHMWPE mohou být v tomto materiálu přítomny některé nečistoty včetně stearátu vápenatého, separačních činidel na formy, nastavovacích plniv, antioxidantů a/nebo jiných obvyklých aditiv, používaných pro polyethylenové polymery. V některých provedeních má tento UHMWPE vysokou propustnost pro viditelné světlo, s výhodou je množství světla o vlnové délce 517 nm procházející přes vzorek a tloušťce 1 mm vyšší než 10% , výhodněji je toto množství vyšší než 30% a nejméně výhodněji je toto množství vyšší než 40% . Tento UHMWPE je zvláště vhodný pro ta použití, kdy slouží jako

transparentní materiál odolný proti opotřebení, připevněný ve formě tenkých fólií nebo vrstev na různé podložky.

- 5 Dalším způsobem zesíťování UHMWPE, který není součástí tohoto vynálezu, je tzv. ozařování taveniny (melt irradiation – MIR). Vychází se z běžného UHMWPE. S výhodou je tento materiál obklopen inertním materiálem, který v podstatě neobsahuje kyslík. UHMWPE se zahřeje na teplotu nad jeho teplotou tání tak, aby se všechny krystaly roztavily. Zahřátý UHMWPE se ozáří a ozářený UHMWPE se ochladí na 25 °C.
- 10 UHMWPE podle tohoto provedení má polymerní strukturu se stupněm krystalinity nižším než 50 %, s tloušťkou lamel krystalů nižší než 29 nm a s modulem pružnosti v tahu nižším než 940 MPa. Vychází se z UHMWPE běžného typu, tj. z tohoto materiálu například ve formě tyče, povlaku nebo průmyslového výrobku. Slovním spojením UHMWPE běžného typu se míní běžný (lineární) polyethylen vysoké hustoty a o molekulové hmotnosti vyšší než 500 000. S výhodou je molekulová hmotnost výchozího UHMWPE vyšší než 2 000 000. Počáteční molekulovou hmotností se rozumí průměrná molekulová hmotnost výchozího UHMWPE před ozářením. S výhodou je tento materiál obklopen inertním materiálem, který v podstatě neobsahuje kyslík, například dusíkem, argonem nebo heliem. V některých případech nemusí být inertní atmosféry použito. UHMWPE se zahřeje na teplotu nad jeho teplotou tání tak, aby se všechny krystaly roztavily. S výhodou se jedná v rozmezí 145 až 230 °C, výhodněji 175 až 200 °C. S výhodou se zahřívání provádí tak, aby polymer byl udržován po dobu 30 minut až 2 minuty. UHMWPE se poté ozařuje γ -zářením které proniká do značné hloubky, avšak je třeba je provádět delší dobu, což má za následek možné oxidace. Obecně proniká elektronové záření do daleko menší hloubky, k ozařování je však třeba kratší doba a proto je možnost oxidace omezená. Délka záření může být
- 20 měněna a tím je možno řídit stupeň zesíťení a krystalinity modifikovaného UHMWPE. S výhodou je užívána dávka vyšší než 1 Mrad, výhodněji dávka vyšší než 20 Mrad. Je-li používáno elektronové záření, je možno změnou energie elektronů dosáhnout změnu hloubky, do které elektrony pronikají, a tím řídit stupeň zesíťení a krystalinity modifikované UHMWPE. S výhodou je energie elektronového záření 0,5 až 12 MeV, výhodněji 1 až 10 MeV, nejvýhodněji 10 MeV. Tato variabilita je zvláště výhodná, je-li ozařovaným objektem výrobek o proměnlivé tloušťce, jak tomu je například u jamky kyčelního kloubu, která je součástí protézy. Ozářený UHMWPE se potom ochladí na asi 25 °C. Rychlost chlazení je s výhodou vyšší nebo rovna 0,5 °C/min, výhodněji vyšší nebo rovna 20 °C/min. V některých provedeních může být ochlazený UHMWPE obráběn. V preferovaných provedeních nelze v modifikovaném UHMWPE prakticky zjistit přítomnost volných radikálů. Některá preferovaná provedení tohoto způsobu jsou popsána v příkladech 1, 3 a 6. Příklady 2, 4 a 5 a obrázky 4 až 7 ilustrují určité vlastnosti UHMWPE ozařovaného ve formě taveniny, připraveného těmito preferovanými provedeními, ve srovnání s vlastnostmi běžného UHMWPE.
- 30
- 35
- 40
- 45
- Jedním z provedení modifikace metodou MIR je připravován UHMWPE s vysokým stupněm zapletení a zesíťení řetězců. Vychází se z běžného UHMWPE. Tento materiál se s výhodou umístí tak, aby byl obklopen inertním materiálem, který v podstatě neobsahuje kyslík. UHMWPE se zahřívá nad teplotou tání po dobu postačující k tomu, aby v tomto materiálu mohlo dojít ke vzniku zapletených řetězců. Ozařováním zahřátého UHMWPE se dosáhne toho, že řetězce jsou v tomto zapleteném stavu fixovány. Následně se materiál ochladí na asi 25 °C. Předmětem tohoto vynálezu jsou rovněž produkty připravené shora popsanou metodou.

Předmětem tohoto vynálezu je rovněž výroba protézy z UHMWPE, která se vyznačuje sníženým vznikem jemných částic v důsledku jejího opotřebení při užívání. Vychází se z UHMWPE, který obsahuje méně než 50 % krystalické fáze, dále obsahuje krystaly o tloušťce lamel nižší než 29 nm, a jehož modul pružnosti v tahu je nižší než 940 MPa. Z tohoto materiálu se obvyklým způsobem vyrobí protéza, ve které UHMWPE tvoří její vysoce zatěžované povrchy. Výroba této protézy může být prováděna způsobem, který je znám odborníkům v dané oblasti, například obráběním.

55

Tento vynález poskytuje rovněž způsob léčby pacienta, jehož zdravotní stav vyžaduje použití protézy. Použije se tvarovaná protéza zhotovená z radiačně modifikovaného UHMWPE, který obsahuje méně než 50 % krystalické fáze, dále obsahuje krystaly o tloušťce lamel nižší než 29 nm, a jehož modul pružnosti v tahu je nižší než 940 MPa. Tato protéza se aplikuje pacientovi, jehož zdravotní stavy vyžaduje tento léčebný postup. Tato protéza se vyznačuje sníženým vznikem částecek během jejího opotřebení. V preferovaném provedení této protézy je její zatěžovaný povrch zhotoven z polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti.

Dále uvedené neomezující příklady slouží k ilustraci tohoto vynálezu. Srovnávací příklady se netýkají UHMWPE nebo způsobů podle tohoto vynálezu a jsou zde zahrnuty pouze pro ilustrativní účely.

Příklady provedení vynálezu

Srovnávací příklad 1

Způsob přípravy UHMWPE ozařováním taveniny (MIR)

Tento příklad je ilustrací provedení elektronového ozařování taveniny UHMWPE.

Hranatý předmět (kotouč) velikosti 10 x 12 x 60 mm, připravený z tyčoviny vyrobené pístovým vytlačováním UHMWPE, (Materiál Hoechst Celanese GUR, výrobce Westlake Plastics, Lenni, PA), byl umístěn do modifikační komory. Atmosféra v této komoře byla složena z dusíku obsahujícího malé množství (<0,5 ppm) kyslíku (dodavatel AIRCo, Murray Hill, NJ). Tlak v komoře byl asi 0,1 MPa. Teplota vzorku a teplota v komoře byly řízeny pomocí systému sestávajícího z topného tělesa, autotransformátoru a termočlánu (manuálně), nebo pomocí termostatu (automaticky). Komora byla vyhřívána tepelným pláštěm o tepelném výkonu 270 W. Intenzita vyhřívání byla nastavena (pomocí autotransformátoru) tak, aby stálá teplota vzorku byla 175 °C. Před zahájením ozařování byl vzorek byl ponechán při stálé teplotě po dobu 30 minut.

Ozařování bylo prováděno pomocí van de Graafova generátoru elektronovým zářením jehož energie byla 2,5 MeV a intenzita dávky 1,67 Mrad/min. Vzorek byl ozářen dávkou 20 Mrad, přičemž elektronový paprsek dopadal na jeho povrch o velikosti 60 x 12 mm. Po ukončení ozařování bylo topné těleso vyjmuto a vzorek byl ponechán vychladnout na 25 °C uvnitř komory v inertní atmosféře rychlostí asi 0,5 °C/min. Jako kontrolní vzorky byly připraveny podobné vzorky z UHMWPE, které buď nebyly zahřívány, nebo nebyly ozařovány.

Srovnávací příklad 2

Srovnávací nemodifikované a modifikované (20 Mrad) tyčoviny UHMWPE GUR 415

Tento příklad ilustruje různé vlastnosti nemodifikované a ozařované tyčoviny UHMWPE GUR 415 připravené postupem popsáním v příkladu 1. Byly zkoušeny tyto vzorky: zkoušený vzorek byl vzorek ve formě tyče, který byl roztaven a poté ozařován v roztaveném stavu. Srovnávacím vzorkem byl nemodifikovaná tyčovina (vzorek nebyl zahříván ani ozařován).

a) Diferenciální snímací kalorimetrie

Byl použit přístroj Perkin-Elmer DSC7 s chladičí lázní voda-led a rychlostí zahřívání a chlazení 10 °C/min s kontinuálním profoukáváním dusíkem. Krystalinita vzorků získaných postupem podle příkladu 1 byla vypočtena z hmotnosti vzorku a teplota tání krystalů polyethylenu (291 J/g). Teplota odpovídající piku endothermy byla považována za teplotu tání. Tloušťka lamel byla

vypočtena za předpokladu lamelární struktury krystalů a ze známého ΔH^0 tání 100 % krystalického polyethylenu (289 J/g), teploty tání dokonalého krystalu (419,15 K), hustoty krystalických oblastí ($1,005 \text{ g/cm}^3$) a volné povrchové energie polyethylenu ($9,29 \cdot 10^{-2} \text{ J/cm}^2$). Výsledky jsou uvedeny v tabulce 1 a na obr. 4.

5

Tabulka 1

Výsledky získané diferenciální snímací kalorimetrií (10 °C/min)

10

vlastnost	vzorek	
	GUR 415 neozařovaný (0 Mrad)	GUR 415 ozařovaný (20 Mrad)
krystalinita (%)	50,2	37,8
teplota tání (°C)	135,8	125,5
tloušťka lamely	290	137

Uvedené výsledky ukazují, že řetězce vzorku ozařovaného ve formě taveniny jsou více zapleteny a že tento vzorek je méně krystalický než nemodifikovaný vzorek, přičemž důkazem nižší krystalinity je nižší tloušťka lamel a nižší teplota tání.

15

B) Botnavost

Vzorky byly nařezány na krychle o velikosti $2 \times 2 \times 2 \text{ mm}^3$ a ponořeny do dekalinu při 150 °C po dobu 24 hodin. Aby bylo zabráněno degradaci vzorků, byl přidán antioxidant (1 % N-fenyl-2-naftylamin). Zvážením vzorku před započítáním experimentu, po 24 hodinách botnání a po vysušení za sníženého tlaku byl vypočten stupeň zbotnání a obsah extrahovatelných látek. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 2.

20

25 Tabulka 2

Botnání v dekalinu při 150 °C po dobu 24 hodin v přítomnosti antioxidantu

vlastnost	vzorek	
	GUR 415 neozařovaný (0 Mrad)	GUR 415 ozařovaný (20 Mrad)
stupeň zbotnání	rozpouští se	2,5
extrakt (%)	přibližně 100 %	0,0

Výsledky ukazují, že vzorek UHMWPE ozařovaný ve formě taveniny byl vysoce zesítěný a proto se polymerní řetězce nemohly rozpouštět v horkém dekalinu ani při jeho působení po dobu 24 hodin, zatímco neozařovaný vzorek se v horkém rozpouštědle za tutéž dobu zcela rozpustil.

30

C) Modul pružnosti v tahu

35

Bylo postupováno podle metody ASTM 683 M III. Rychlost protahování vzorku byla 1 mm/min. Měření bylo prováděno na přístroji MTS. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 3.

Tabulka 3

Test pružnosti ASTM 683 M III, 1 mm/min

vlastnost	vzorek	
	GUR 415 neozařovaný (0 Mrad)	GUR 415 ozařovaný (20 Mrad)
modul pružnosti v tahu (MPa)	940,7	200,8
napětí na mezi kluzu	22,7	14,4
deformace při přetržení (%)	953,8	547,2
konstrukční napětí při přetržení (MPa)	46,4	15,4

5

Uvedené výsledky ukazují, že vzorek UHMWPE ozařovaný ve formě taveniny má podstatně nižší modul pružnosti v tahu, než nemodifikovaný srovnávací vzorek. Nižší napětí při přetržení je dalším důkazem zesílení řetězců vzorku.

10 D) Tvrdost

Tvrdost vzorků byla měřena tvrdoměrem ve stupni Shore D. Tvrdost byla měřena metodou mžikového vtlačování. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 4.

15

Tabulka 4

Tvrdost (Shore D)

vlastnost	vzorek	
	GUR 415 neozařovaný (0 Mrad)	GUR 415 ozařovaný (20 Mrad)
tvrdost (stupnice D)	65,5	54,5

20

Výsledky ukazují, že UHMWPE ozařovaný ve formě taveniny je měkčí než srovnávací vzorek.

E) Propustnost pro světlo

25 Propustnost pro světlo byla měřena takto: Bylo použito světlo o vlnové délce 517 nm, které procházelo přes vzorek o tloušťce asi 1 mm, umístěný mezi dvě skleněná sklíčka. Povrchy vzorků byly leštěny pomocí leštícího papíru zrnitosti 600. Povrchy vzorků byly převrstveny silikonovým olejem a potom byly vzorky umístěny mezi sklíčky. Účelem použití silikonového oleje bylo snížit rozptyl difuzního světla způsobený nerovnostmi povrchu polymerního vzorku. Srovnávacím
30 vzorkem byla v tomto případě dvě silikonová sklíčka, mezi nimiž byl tenký film silikonového oleje. Transmisivita byla měřena pomocí spektrofotometru pro UV a viditelnou oblast Perkin Elmer Lambda 3B. Pomocí Lambert-Beerova zákona byl vypočten absorpční koeficient a transmisivita. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 5.

35

Tabulka 5

Propustnost pro světlo o vlnové délce 517 nm

vlastnost	vzorek	
	GUR 415 neozařovaný (0 Mrad)	GUR 415 ozařovaný (20 Mrad)
propustnost (%) (tloušťka vzorku 1 mm)	8,59	39,9
absorpční koeficient (cm ⁻¹)	24,54	9,18

Uvedené vlastnosti ukazují, že vzorek modifikovaný ozařováním taveniny propouštěl podstatně více světla než srovnávací vzorek.

5 D) Environmentální rastrovací elektronová mikroskopie (Environmental Scanning Electron Microscopy – ESEM)

10 Snímky pomocí ESEM (použit přístroj ElectronScan, Model 3) byly získávány při 10 kV (použito nízké napětí, aby nedošlo k poškození vzorku) a extrémně nízkou tloušťkou pokovení zlatem (přibližně 0,2 nm, aby byla dosažena zlepšená kvalita mikrosnímků). Studium povrchu polymeru pomocí ESEM, který byl pokoven, a nepokoveného povrchu bylo potvrzeno, že použitý velmi tenký povlak struktury povrchu nikterak nezměnil.

15 Před snímkováním pomocí ESEM byly vzorky leptány pomocí roztoku manganistanu draselného o koncentraci 0,7 obj. % ve směsi kyseliny sírové a orthofosforečné 1:1.

20 Na obr. 5 je znázorněn snímek naleptaného povrchu běžného UHMWPE (GUR 415, nezahříváný, neozařovaný), získaný pomocí ESEM (zvětšení 10 000x). Na obr. 6 je znázorněn snímek naleptaného povrchu UHMWPE modifikovaného ozařováním taveniny (GUR 415, roztavený, 20 Mrad), získaný pomocí ESEM (zvětšení 10 500x). Ze snímků získaných pomocí ESEM je u UHMWPE modifikovaného ozařováním taveniny zřejmé snížení velikosti krystalitů a nedokonalá krystalizace ve srovnání s běžným UHMWPE.

25 G) Infračervená spektroskopie s Fourirevou transformací (Fourier Transform Infra Red Spectroscopy)

30 Měření spekter FTIR bylo prováděno pomocí mikrovzorkovače u vzorků promytých hexanem za účelem odstranění nečistot z povrchu. Píky pozorované v oblasti 1740 až 1700 cm^{-1} jsou píky příslušející skupinám obsahujícím kyslík. Proto je poměr ploch karbonylového píku 1740 cm^{-1} k ploše methylenového píku 1460 cm^{-1} měřítkem stupně oxidace.

35 Z FTIR spekter vyplývá, že UHMWPE ozařovaný ve formě taveniny má vyšší stupeň oxidace, než běžný nemodifikovaný srovnávací vzorek UHMWPE, tento vzorek je však podstatně méně oxidován, než UHMWPE ozařovaný na vzduchu při teplotě místnosti stejnou dávkou jako vzorek připravený ozařováním taveniny.

H) Elektronová paramagnetická rezonance (EPR)

40 Měření EPR byla prováděna při teplotě místnosti u vzorků, které byly umístěny v dusíkové atmosféře v plynotěsné křemenné trubici. Byl použit přístroj Bruker ESP 300 EPR a trubice Taperlok EPR Sample tubes vyrobené Wilmad Glass Company, Buena, NJ.

45 Vzhledem k tomu, že ozařování je procesem, který vytváří volné radikály v polymeru, nebyly v neozařovaných vzorcích nalezeny žádné volné radikály. Ozařováním byly vytvořeny volné radikály, které mohou v materiálu za vhodných podmínek existovat po dobu až několika let.

50 Z výsledků měření EPS je zřejmé, že ve vzorcích připravených ozařováním taveniny nebyly zjištěny žádné volné radikály pokud byla EPR spektra snímána bezprostředně po ozařování, zatímco u vzorků, které byly ozařovány za teploty místnosti v dusíkové atmosféře, byly zjištěny trans-vinylénové radikály dokonce i po 266 dnech přechovávání vzorku za teploty místnosti. Nepřítomnost volných radikálů ve vzorcích UHMWPE ozařovaných ve formě tavenině prokázala, že není možná žádná oxidační degradace.

I) Opotřebení

5 Odolnost proti opotřebení byla měřena za užití biaxiálního přístroje na měření odolnosti proti opotřebení se systémem tyčinka – kotouč. Opotřebení bylo měřeno třením tyčinek z UHMWPE (průměr 9 mm, výška 13 mm) a kotouč ze slitiny Co–Cr. Měření zahrnovalo celkem 2 miliony cyklů. U tyčinky z nemodifikovaného materiálu bylo naměřeno opotřebení 8 mg/million cyklů, modifikovaná tyčinka vykazala opotřebení 0,5 mg/million cyklů. Tyto výsledky ukázaly, že UHMWPE, modifikovaný ozařováním taveniny měl podstatně lepší odolnost proti opotřebení,
10 než nemodifikovaný srovnávací materiál.

Srovnávací příklad 3

15 Způsob výroby běžných náhrad jamky kyčelního kloubu z UHMWPE, modifikovaných ozařováním tavenině (MIR)

V tomto příkladu je popsán způsob výroby běžných náhrad jamky kyčelního kloubu z UHMWPE modifikovaného ozařováním taveniny.

20 Běžná náhrada jamky kyčelního kloubu (vysoce kvalitní nesterilizovaná náhrada jamky kyčelního kloubu, výrobce Zimmer, Inc., Warsaw, IN) o vnitřním průměru 26 mm, vyrobená z pístové extrudované tyčoviny GUR 415, byla ozařována v atmosféře o definovaném složení a při definované teplotě v plynotěsné komoře, v jejíž spodní části se nacházel titanový držák a vrchní částí byla pokryta tenkou (0,026 mm) fólií z nerezové oceli. Komoza byla naplněna dusíkem s nízkým obsahem (<0,5 ppm) kyslíku (výrobce AIRCO, Marray Hill, NH). Tlak v komoře byl asi 0,1 MPa. Komoza byla vyhřívána topným pláštěm o výkonu 270 W, umístěným v její spodní části, teplota byla řízena regulátorem teploty a autotransfornátorem. Komoza byla vyhřívána takovým způsobem, že teplota povrchu náhrady kyčelní jamky stoupala přibližně o 1,5 až 2 °C/min a na konci zahřívání se asymptoticky blížila stálé teplotě 175 °C. Vzhledem k tloušťce náhrady modifikované jamky kyčelního kloubu a vzhledem k speciálnímu provedení použitého zařízení se teplota náhrady kyčelního kloubu pohybovala mezi 200 °C v její spodní části a 175 °C na jejím horním povrchu. Náhrada kyčelní jamky byly udržovány při uvedené teplotě po dobu 30 minut před zahájením ozařování.

35 Ozařování bylo prováděno pomocí van de Graafova generátoru s energií elektronového záření 2,5 MeV a intenzitou dávky 1,67 Mrd/min. Paprsek vstupoval do komory v její horní části přes zmíněnou tenkou fólii a dopadal na konkávní povrch náhrady jamky kyčelního kloubu. Dávka, dopadající na tuto náhradu, odpovídala maximální dávce 20 Mrad v hloubce 5 mm pod povrchem modifikované náhrady jamky kyčelního kloubu. Po skončení ozařování bylo zahřívání přerušeno a modifikovaná jamka byla ponechána vychladnout na teplotu místnosti (přibližně 25 °C) při současném ponechání inertního plynu uvnitř komory. Rychlost chlazení byla asi 0,5 °C/min. Poté, co byla dosažena teplota místnosti, byl vzorek z komory vyjmut.

45 Konečné rozměry modifikované náhrady jamky kyčelního kloubu, jejíž objem při modifikaci vzrostl (v důsledku snížení hustoty spojené se snížením krystalinity) je možno dosáhnout jejím novým obrobením.

Srovnávací příklad 4

Stupeň zbotnění a extrahovatelný podíl v různých hloubkách náhrady jamky kyčelního kloubu z UHMWPE, modifikované ozařováním taveniny (MIR)

Tento příklad ilustruje stupeň zbotnění a extrahovatelný podíl v různých hloubkách náhrady jamky kyčelního kloubu z UHMWPE, modifikované ozařováním taveniny, získané postupem popsaným v příkladu 3. Z modifikované náhrady jamky kyčelního kloubu byly v různých hloubkách podél osy této jamky vyříznuty vzorky o velikosti 2 x 2 x 2 mm. Tyto vzorky byly potom ponechány ponořené v dekalinu při 150 °C po dobu 24 hodin. Aby bylo zabráněno degradaci vzorků, byl přidán antioxidant (1 % N-fenyl-2-naftylamin). Zvážením vzorku před započítáním experimentu, po 24 hodinách zbotnění a po vysušení za sníženého tlaku byl vypočten stupeň zbotnění a obsah extrahovatelných látek. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 6.

Tabulka 6

Stupeň zbotnění a extrahovatelný podíl v různých hloubkách náhrady jamky kyčelního kloubu z UHMWPE, modifikované ozařováním taveniny

hloubka (mm)	stupeň zbotnění (dekalin, 150 °C, 1 den)	extrahovatelný podíl (%)
0-2	2,43	0,0
2-4	2,52	0,0
4-6	2,51	0,0
6-8	2,64	0,0
8-10	2,49	0,0
10-12	3,68	0,0
>12	6,19	35,8
neozářeno	rozpouští se	přibližně 100 %

Uvedené výsledky ukazují, že UHMWPE, který tvoří materiál náhrady jamky kyčelního kloubu, byl modifikací ozařováním taveniny zesíťován do hloubky 12 mm do té míry, že se během 24 hodin nerozpustily žádné polymerované řetězce v dekalinu.

Srovnávací příklad 5

Krystalinita v různých hloubkách náhrady jamky kyčelního kloubu z UHMWPE, modifikované ozařováním taveniny (MIR)

Tento příklad ilustruje krystalinitu v různých hloubkách náhrady jamky kyčelního kloubu z UHMWPE, modifikované ozařováním taveniny, získané postupem popsaným v příkladu 3. Z modifikované náhrady jamky kyčelního kloubu byly v různých hloubkách podél osy této jamky vyříznuty vzorky. Krystalinita je frakce polymeru, který je krystalický. Krystalinita byla vypočtena ze známé hmotnosti vzorku (w v g), tepla absorbovaného vzorkem při jeho tavení (E v J, měřeno pomocí diferenciálního snímacího kalorimetru při rychlosti zahřívání 10 °C/min) a z tepla tání polyethylenu se 100% krystalinitou ($\Delta H^0 = 291$ J/g) za užití této rovnice:

$$\text{stupeň krystalinity} = \frac{E}{w \cdot \Delta H^0}$$

Teplota tání je teplota odpovídající píku v DSC endothermně. Výsledky jsou uvedeny na obr. 7

Výsledky ukazují, že krystalinita a teplota tání UHMWPE modifikovaného ozařováním taveniny, který je materiálem náhrady jamky kyčelního kloubu, vyrobené postupem popsáním v příkladu 3, je dokonce i v hloubce 1 cm (při celkové tloušťce této náhrady rovné 1,2 cm) podstatně nižší, než krystalinita nemodifikované UHMWPE.

5

Srovnávací příklad 6

Druhý způsob výroby náhrady jamky kyčelního kloubu z UHMWPE, modifikovaných ozařováním taveniny (MIR)

10

V tomto příkladu je popsán způsob výroby náhrady jamky kyčelního kloubu z UHMWPE modifikovaného ozařováním taveniny.

Běžná pístově extrudovaná tyčovina (GUR 415, výrobce West Lake Plastics, Lenni, PA) byla obrobena na tvar válce o výšce 4cm a průměru 5,2 c. V jedné z kruhových podstav tohoto válce byla vysoustružena dutina o tvaru přesné polokoule o průměru 2,6 cm takovým způsobem, že osy válce i dutiny byly totožné. Tento předmět byl uzavřen do plynotěsné komory, jejíž vrchní část byla pokryta tenkou (0,026 mm) fólií z nerezové oceli, cylindrický výrobek byl umístěn tak, že tato dutina ve tvaru polokoule byla obrácena směrem k fólii. Komora byla potom profoukána a naplněna dusíkem s nízkým (<0,5 ppm) obsahem kyslíku, výrobce AIRCO, Murray Hill, NJ). Potom byl komorou prováděn mírný proud dusíku a tlak v komoře byl udržován přibližně na 0,1 MPa. Komora byla vyhřívána topným pláštěm o výkonu 270 W, umístěným v její spodní části, teplota byla řízena regulátorem teploty a autotransfornátorem. Komora byla vyhřívána takovým způsobem, že teplota povrchu náhrady kyčelní jamky stoupala přibližně o 1,5 až 2 °C/min a na konci zahřívání se asymptoticky blížila stálé teplotě 175 °C. Modifikovaný předmět byl potom před zahájením ozařování udržován při uvedené teplotě po dobu 30 minut.

15

20

25

Ozařování bylo prováděno pomocí van de Graafova generátoru s energií elektronového záření 2,5 MeV a intenzitou dávky 1,67 Mrad/min. Paprsek vstupoval do komory v její horní části přes zmíněnou tenkou fólii a dopadal na konkávní povrch náhrady jamky kyčelního kloubu. Dávka, dopadající na tuto náhradu odpovídala maximální dávce 20 Mrad v hloubce 5 mm pod povrchem modifikované náhrady jamky kyčelního kloubu. Po skončení ozařování bylo zahřívání přerušeno a modifikovaná jamka byla ponechána vychladnout na teplotu místnosti (přibližně 25 °C) při současném ponechání inertního plynu uvnitř komory. Rychlost chlazení byla asi 0,5 °C/min. Poté, co byla dosažena teplota místnosti, byl vzorek z komory vyjmut.

30

35

Tento cylindrický předmět byl potom obrobena na tvar náhrady jamky kyčelního kloubu o velikosti vysoce přesné náhrady jamky kyčelního kloubu z UHMWPE o vnitřním průměru 26 mm, která je vyráběna firmou Zimmer, Inc., Warsaw, IN. Vnitřní konkávní povrch polokulovité dutiny byl opracován na povrch, na který dosedá druhá pohyblivá část protézy kloubu. Tuto metodu je možno použít i v těch případech, že během ozařování taveniny dochází k poměrně velkým změnám rozměrů.

40

45

Srovnávací příklad 7

Ozařování kotoučů UHMWPE elektronovým zářením

Tento příklad ilustruje skutečnost, že ozařováním kotoučů z UHMWPE lze získat nejednotný profil absorbované dávky.

50

Byla použita běžná pístově extrudovaná tyčovina (GUR 415, výrobce West Lake Plastics, Lenni, PA). Tento materiál, jehož molekulová hmotnost byla 5 000 000 g/mol, obsahoval 500 ppm

stearátu vápenatého. tyčovina byla nařezána na kotouče („hokejové puky“, výška 4 cm, průměr 8,5 cm).

5 Tyto kotouče byly při teplotě místnosti ozářeny elektronovým paprskem, dopadajícím na jednu z kruhových podstav těchto kotoučů pomocí lineárního urychlovače elektronů, pracujícího při 10 MeV a 1 kW (EACL, Pinawa, Manitoba, Canada), se šířkou stopy 30 cm a rychlostí dopravníku 0,08 cm/s. V důsledku kaskádového efektu probíhá ozařování elektronovým paprskem tak, že profil absorbované dávky je nejednotný. V tabulce 7 jsou uvedeny absorbované dávky záření v různých hloubkách polyethylenového předmětu, ozařovaného 10 MeV elektrony. Absorbované dávky jsou hodnoty měřené na vrchním povrchu (povrch, na který dopadá elektronový paprsek).

Tabulka 7

15 Změna absorbované dávky v polyethylenu v závislosti na hloubce

hloubka (mm)	absorbovaná dávka (Mrad)
0	20
0,5	22
1,0	23
1,5	24
2,0	25
2,5	27
3,0	26
3,5	23
4,0	20
4,5	8
5,0	3
5,5	1
6,0	0

Srovnávací příklad 8

20 Způsob modifikace UHMWPE ozařováním za studena a následujícím tavením (CIR-SM)

Tento příklad ilustruje přípravu UHMWPE se zesítěnou strukturou, ve kterém prakticky nelze prakticky zjistit přítomnost volných radikálů, prováděnou ozařováním za studena a následujícím tavením UHMWPE.

30 Byla použita běžná pístově extrudovaná tyčovina (GUR 415, výrobce West Lake Plastics, Lenni, PA). Tento materiál, jehož molekulová hmotnost byla 5 000 000 g/mol, obsahoval 500 ppm stearátu vápenatého. Tyčovina byla nařezána na kotouče („hokejové puky“, výška 4 cm, průměr 8,5 cm).

40 Tyto kotouče byly při teplotě místnosti ozařovány při intenzitě dávky 2,5 Mrad na jeden průchod tak, že celková absorbovaná dávka, měřená na jejich horním povrchu (povrch, na který dopadá elektronový paprsek), byl 2,5, 5, 7,5, 10, 12,5, 15, 17,5, 20, 30 a 50 Mrad (použitý přístroj AECL, Pinawa, Manitoba, Canada). Kotouče nebyly opatřeny žádným obalem a ozařování bylo prováděno na vzduchu. Po dokončení ozařování byly kotouče zahřáty na 150 °C za sníženého tlaku po dobu 2 hodin, takže se polymer roztavil a byla umožněna rekombinace volných radikálů, čímž bylo způsobeno, že v polymeru prakticky nebylo možno zjistit přítomnost volných radikálů. Kotouče byly potom ochlazeny na teplotu místnosti rychlostí 5 °C/min.

Zbytkové volné radikály byly zjišťovány pomocí elektronové paramagnetické rezonance způsobem popsaným v publikaci Jahan a j., J. Biomedical Material Research, 25, 1005 (1991).

5 Srovnávací příklad 9

Způsob modifikace UHMWPE ozařováním za tepla a následujícím tavením (WIR-SM).

10 Tento příklad ilustruje přípravu UHMWPE se zesítěnou strukturou, ve kterém prakticky nelze zjistit přítomnost volných radikálů, prováděnou ozařováním UHMWPE, který byl předem zahřát na teplotu pod jeho teplotou tání a následovně roztaven.

15 Byla použita běžná pístově extrudovaná tyčovina (GUR 415, výrobce West Lake Plastics, Lenni, PA). Tento materiál, jehož molekulová hmotnost byl 5 000 000 g/mol obsahoval 500 ppm stearátu vápenatého. Tyčovina byla nařezána na kotouče („hokejové puky“, výška 4 cm, průměr 8,5 cm).

20 Kotouče byly zahřáty na vzduch v sušárně na teplotu 100 °C. Zahřáté kotouče byly potom ozařovány při intenzitě dávky 2,5 Mrad na jeden průchod (použití přístroj E-Beam Services, Cranbury, NJ) při šířce stopy 30 cm a rychlosti dopravníku 0,08 cm/s. Po dokončení ozařování byly kotouče zahřány na 150 °C a sníženého tlaku po dobu 2 hodin, takže se polymer zatavil a byla umožněna rekombinace volných radikálů, čímž bylo způsobeno, že v polymeru prakticky nebylo možno zjistit přítomnost volných radikálů. Kotouče byly potom ochlazeny na teplotu místnosti rychlostí 5 °C/min.

25

Příklad 10

Způsob modifikace UHMWPE ozařováním za tepla a adiabatickým tavením (WIR-AM)

30

Tento příklad ilustruje přípravu UHMWPE se zesítěnou strukturou, ve kterém prakticky nelze zjistit přítomnost volných radikálů, prováděnou ozařováním UHMWPE, který byl předem zahřát na teplotu pod jeho teplotou tání, takovým způsobem, že toto ozařování způsobí adiabatické tavení.

35

40 Byla použita běžná pístově extrudovaná tyčovina (GUR 415, výrobce West Lake Plastics, Lenni, PA). Tento materiál, jehož molekulová hmotnost byla 5 000 000 g/mol obsahoval 500 ppm stearátu vápenatého. Tyčovina byla nařezána na kotouče („hokejové puky“, výška 4 cm, průměr 8,5 cm). Kotouče byly zabaleny v pouzdrech ze skelné vaty (výrobce Fisher Scientific Co., Pittsburgh, PA), aby se minimalizovala ztráta tepla v následujících krocích modifikace. Nejdříve byly tyto zabalené kotouče zahřívány na teplotu 120 °C přes noc na vzduchu v sušárně. Po vyjmutí ze sušárny byly kotouče umístěny do dráhy elektronového paprsku tak, aby elektronový paprsek dopadal na jednu z jejich kruhových podstav. Byl použit urychlovač elektronů, pracující při 10 MeV a 1kW (AECL, Pinawa, Manitoba, Kanada). Kotouče byly okamžitě ozářeny celkovou 45 dávkou 21 a 22,5 Mrad. Intenzita ozařování byla 2,7 Mrad/min. Doba ozařování byla tedy pro dávku 21 Mrad 7,8 minut a pro dávku 22,5 mrad 8,3 minut. Po dokončení ozařování byly kotouče ochlazeny na teplotu místnosti rychlostí 5 °C/min a potom byly obaly odstraněny a modifikované kotouče podrobeny zkoumání.

50

Srovnávací příklad 11

Srovnání vlastností kotoučů zhotovených z UHMWPE GUR 415 a kotoučů modifikovaných metodami CIR-SM a WIR-SM.

5

Tento příklad ilustruje různé vlastnosti ozářených a neozářených vzorků, zhotovených postupy popsány v příkladech 8 až 10 z UHMWPE GUR 415. Zkouškám byly podrobeny tyto vzorky: (i) kotouče zhotovené z tyčoviny, které byl ozařovány za teploty místnosti, následně zahřáty na asi 150 °C takže se v nich obsažené krystaly polyethylenu zcela roztavily, a dále ochlazený na teplotu místnosti (metoda CIR-SM); (ii) kotouče z tyčoviny, které byly zahřáty na 120 °C v obalu ze skelné vaty, aby se minimalizovaly tepelné ztráty, ihned poté ozářeny čímž bylo způsobeno adiabatické tavení polyethylenových krystalů (metoda WIR-AM); a srovnávací vzorky (které nebyly podrobovány zahřívání/tavení ani ozařování).

15

A. Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR)

Infračervená spektra tenkých vrstev vzorků získaných postupy popsány v příkladech 8 a 10 byla získána pomocí infračerveného mikroskopu BioRad UMA 500. Tenké vrstvy (50 μm) byly získány pomocí mikrotomu. Infračervená spektra byla snímána v hloubkách 20 μm, 100 μm a 3 mm po ozařování povrchem kotoučů z oblasti vzorku o velikosti 10 x 50 μm². Píky v oblastech 1740 až 1700 cm⁻¹ náležejí skupinám obsahujícím kyslík. Z toho vyplývá, že poměr plochy karbonylového píku 1740 cm⁻¹ k ploše methylenového píku 1460 cm⁻¹, v obou případech vymezených základními liniemi, byl mírou stupně oxidace. V tabulkách 8 a 9 jsou shrnuty údaje o stupni oxidace objektů popsány v příkladech 8 a 10.

25

Tyto údaje ukazují, že následovně po zesítní došlo k jisté oxidaci uvnitř tenké vrstvy, jejíž tloušťka byla asi 100 μm. Odstraněním této vrstvy obrobením se získá konečný produkt s tímž stupněm oxidace, jako má neozářený srovnávací vzorek.

30

Tabulka 8

Stupeň oxidace objektů získaných postupy popsány v příkladu 8 (metoda CIR-SM, tavení ve vakuu po ozáření)

35

zkoumaný objekt	stupeň oxidace v různých hloubkách		
	20 μm	100 μm	3 mm
neozářený srovnávací vzorek	0,01	0,01	0,02
ozářený vzorek, 2,5 Mrad	0,04	0,03	0,03
ozářený vzorek, 5 Mrad	0,04	0,03	0,01
ozářený vzorek, 7,5 Mrad	0,05	0,02	0,02
ozářený vzorek, 10 Mrad	0,02	0,03	0,01
ozářený vzorek, 12,5 Mrad	0,04	0,03	0,01
ozářený vzorek, 15 Mrad	0,03	0,01	0,02
ozářený vzorek, 17,5 Mrad	0,07	0,05	0,02
ozářený vzorek, 20 Mrad	0,03	0,05	0,02

Tabulka 9

Stupeň oxidace objektů získaných postupy popsány v příkladu 10 (metoda WIR-AM)

5

zkoumaný objekt	stupeň oxidace v různých hloubkách		
	20 μm	100 μm	3 mm
neozářený srovnávací vzorek	0,01	0,01	0,02
ozářený vzorek, 21 Mrad	0,02	0,01	0,03
ozářený vzorek, 22,5 Mrad	0,02	0,02	0,01

B. Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC)

Byl použit přístroj Perkin-Elmer DSC7 s chladicí lázní voda-led a rychlostí zahřívání a chlazení 10 °C/min s kontinuálním profoukáváním dusíkem. Krystalinita vzorků získaných postupem podle příkladů 8 a 10 byl vypočtena z hmotnosti vzorku a tepla tání krystalů polyethylenu, měřeného během prvního zahřívacího cyklu. Stupeň krystalinity v procentech je dán následující rovnicí:

$$\text{stupeň krystalinity} = \frac{E}{w \cdot \Delta H^{\circ}}$$

15

kde E a w jsou teplo tání (J) a hmotnost (g) zkoušeného objektu a ΔH° je teplo tání 100 % krystalického polyethylenu v J/g (291 J/g). Teplota odpovídající píku endothermy byla považována za teplotu tání. V některých případech, kdy bylo zaznamenáno více píků, bylo určeno více teplot tání, odpovídajících jednotlivým endothermám. Stupně krystalinity a teploty tání objektů popsanych v příkladech 8 a 10 jsou uvedeny v tabulkách 10 a 11.

20

25 Tabulka 10

Výsledky získané pomocí DSC při rychlosti zahřívání 10 °C/min pro objekty připravené postupem podle příkladu 8 (CIR-SM)

zkoumaný objekt	stupeň krystalinity (%)	teplota tání (°C)
neozářený srovnávací vzorek	59	137
ozářený vzorek, 2,5 Mrad	54	137
ozářený vzorek, 5 Mrad	53	137
ozářený vzorek, 10 Mrad	54	137
ozářený vzorek, 20 Mrad	51	137
ozářený vzorek, 30 Mrad	37	137

30

Tabulka 11

Výsledky získané pomocí DSC při rychlosti zahřívání 10 °C/min pro objekty připravené postupem podle příkladu 10 (WIR-AM)

35

zkoumaný objekt	stupeň krystalinity (%)	teplota tání (°C)
neozářený srovnávací vzorek	59	137
ozářený vzorek, 21 Mrad	54	120-135-145
ozářený vzorek, 22,5 Mrad	48	120-135-145

Získané výsledky ukazují, že stupeň krystalinity se podstatným způsobem nemění až do dávky 20 Mrad absorbované vzorkem. Proto by elastické vlastnosti zesítného materiálu měly po zesítní zůstat v podstatě nezměněny. Na druhé straně je možné dosáhnout požadované změny elastických vlastností změnou stupně krystalinity působením velkých dávek záření. Získané údaje rovněž ukazují, že materiál modifikovaný metodou WIR-AM vykazuje tři tavné píky.

C. Odolnost proti opotřebení měřená pomocí systému tyčinka – kotouč

Měření pomocí systému tyčinka – kotouč (pin-on-disc – POD) byla prováděna pomocí biaxiálního přístroje s frekvencí 2 Hz. Při této zkoušce byl měřen ořez tyčinky jejím třením s vysoce leštěným kotoučem Co-Cr. Před zhotovením válcovitých tyčinek (výška 13 mm, průměr 9 mm) byla z povrchu kotoučů obráběním odstraněna vrstva o tloušťce 1 mm, která byla zoxidována během ozáření a kroků při provádění modifikace, která buď ozáření předcházely, nebo po něm následovaly. Z jádra kotoučů byly potom vysoustruhovány tyčinky, které byly podrobeny zkoušení tak, že při zkoušce směřoval povrch, na který dopadal elektronový paprsek, k disku ze slitiny Co-Cr. Opotřebení bylo zkoušeno provedení celkově 2 000 000 cyklů při ponoření do séra hovězí krve. Tyčinky byly váženy vždy po 500 000 cyklech a průměrné hodnoty snížení hmotnosti (rychlost opotřebení) pro příklady 8 a 10 jsou uvedeny v tabulkách 12 a 13.

Tabulka 12

Odolnost proti opotřebení u objektů, jejichž modifikace je popsána v příkladu 8 (CIR-SM), měřená pomocí systému tyčinka – disk

zkoumaný objekt	rychlost opotřebení (mg/1 milion cyklů)
neozáření srovnávací vzorek	9,78
ozářený vzorek, 2,5 Mrad	9,07
ozářený vzorek, 5 Mrad	4,80
ozářený vzorek, 7,5 Mrad	2,53
ozářený vzorek, 10 Mrad	1,54
ozářený vzorek, 15 Mrad	0,51
ozářený vzorek, 20 Mrad	0,05
ozářený vzorek, 30 Mrad	0,11

Tabulka 13

Odolnost proti opotřebení u objektů, jejichž modifikace je popsána v příkladu 10 (WIR-AM), měřená pomocí systému tyčinka – disk

zkoumaný objekt	rychlost opotřebení (mg/1 milion cyklů)
neozářený srovnávací vzorek	9,78
ozářený vzorek, 21 Mrad	1,15

Získané výsledky ukazují, že zesítný UHMWPE má značně lepší odolnost proti opotřebení, než nezesítný srovnávací vzorek.

D. Obsah gelu a stupeň zbotnění

Vzorky byly nařezány na krychle o velikosti 2 x 2 x 2 mm³ a ponořeny do dekalinu při 130 °C po dobu 24 hodin. Aby bylo zabráněno degradaci vzorků, byl přidán antioxidant (1 % N-fenyl-2-naftylamin). Zvážením vzorku před započítáním experimentu, po 24 hodinách zbotnění a po vysušení zbotnalého vzorku za sníženého tlaku byl vypočten stupeň zbotnění a obsah gelu látek.

Výsledky pro objekty získané postupem popsáním v příkladu 8 a 10 jsou uvedeny v tabulkách 14 a 15.

5 Tabulka 14

Obsah gelu a stupeň zbotnění objektů, získaných postupy popsány v příkladu 8 (CIR-SM)

zkoumaný objekt	obsah gelu (%)	stupeň zbotnění
neozářený srovnávací vzorek	89,7	12,25
ozářený vzorek, 5 Mrad	99,2	4,64
ozářený vzorek, 10 Mrad	99,9	2,48
ozářený vzorek, 20 Mrad	99,0	2,12
ozářený vzorek, 30 Mrad	99,9	2,06

10

Tabulka 15

Obsah gelu a stupeň zbotnění objektů, získaných postupy popsány v příkladu 10 (WIR-AM)

zkoumaný objekt	obsah gelu (%)	stupeň zbotnění
neozářený srovnávací vzorek	89,7	12,25
ozářený vzorek, 21 Mrad	99,9	2,84
ozářený vzorek, 22,5 Mrad	100	2,36

15

Výsledky ukazují, stupeň zbotnění se snížil se zvyšující se absorbovanou dávkou, přičemž se indikuje zvýšení hustoty zřetězení. Obsah gelu se zvýšil, přičemž se indikuje tvorba zřetězené struktury.

20

Srovnávací příklad 12

Obsah volných radikálů v UHMWPE modifikovaném ozařováním za studena s následujícím tavením nebo bez následujícího tavení (CIR-SM)

25

Tento příklad ilustruje vliv tavení následujícího po ozařování UHMWPE za studena na koncentraci volných radikálů. Měření pomocí elektronové paramagnetické rezonance (EPR) byla prováděna při teplotě místnosti na vzorcích, které byly umístěny v dusíkové atmosféře v plynotěsných křemenných trubcích. Byl použit přístroj Bruker ESP 300 EPR a trubice Taperlok EPR sample tubers, vyrobené Wilmad Glass Company, Buena, NJ.

30

V neozařovaných vzorcích nebyly nalezeny žádné volné radikály. Ozařováním byly vytvořeny volné radikály, které mohou v materiálu za vhodných podmínek existovat po dobu až několika let.

35

U vzorků UHMWPE ozařovaných za studena byl při měření prováděných pomocí EPR zaznamenán silný signál, příslušející volným radikálům. Při těchto měřeních u vzorků, u kterých bylo provedeno tavení, se signál zmenšil do té míry, že nebylo možno jej zaznamenat. V důsledku nepřítomnosti volných radikálů ve vzorcích UHMWPE, které byly ozařovány za studena a následně podrobeny tavení, (rekrytalizované vzorky) není možná další oxidační degradace způsobená reakcemi na zamrzlých radikálech.

40

Srovnávací příklad 13

Stupeň krystalinity a teploty tání v různých hloubkách UHMWPE modifikovaného ozařováním za studena a následujícím tavením.

5

Tento příklad ilustruje stupeň krystalinity a teplotu tání v různých hloubkách objektů ze zesítěného UHMWPE, získaných postupem podle příkladu 8 za použití celkové dávky záření 20 Mrad. Vzorky byly odebrány z různých hloubek zesítěného objektu. Stupeň krystalinity a teploty tání byly stanoveny pomocí diferenciálního snímacího kalorimetru Perkin Elmer způsobem popsáním v příkladu 10, odstavec B). Výsledky jsou uvedeny v tabulce 16.

10

Tabulka 16

Výsledky získané pomocí DSC při rychlosti zahřívání 10 °C/min pro objekty připravené postupem popsáním v příkladu 8 při celkové dávce 20 Mrad (CIR-SM)

15

hloubka (mm)	stupeň krystalinity (%)	teplota tání (°C)
0 až 2	53	137
6 až 8	54	137
9 až 11	54	137
14 až 16	34	137
20 až 22	52	137
26 až 28	56	137
29 až 31	52	137
37 až 40	54	137
neozářený srovnávací vzorek	59	137

Uvedené výsledky ukazují, že krystalinita se mění se změnou vzdálenosti od povrchu. Náhlý skok při 16 mm je důsledkem kaskádového efektu. Maximum absorbované dávky nastalo v hloubce okolo 16 mm, kde mohla být absorbována dávka až 27 Mrad.

20

Srovnávací příklad 14

25

Srovnání UHMWPE modifikovaného metodou CIR-SM s tavením na vzduchu a s tavením ve vakuu

Tento příklad ilustruje skutečnost, že stupeň oxidace kotoučů z UHMWPE modifikovaných metodou CIR-SM na vzduchu a za vakuu a nemodifikovaných kotoučů z tohoto materiálu je v hloubce 3 mm pod povrchem vždy stejná. Byla použita běžná pístově extrudovaná tyčovina (GUR 415, výrobce West Lake Plastics, Lenni, PA). Tento materiál, jehož molekulová hmotnost byla 5 000 000 g/mol, obsahoval 500 ppm stearátu vápenatého. Tyčovina byla nařezána na kotouče („hokejové puky“, výška 4 cm, průměr 8,5 cm).

30

35

Dva kotouče byly ozařovány při teplotě místnosti za intenzity dávky 2,5 Mrad na jeden průchod tak, že celková absorbovaná dávka, měřená na jejich horním povrchu (povrch, na který dopadá elektronový paprsek) byla 17,5 Mrad (použitý přístroj AECL, Pinawa, Manitoba, Canada). Kotouče nebyly opatřeny žádným obalem a ozařování bylo prováděno na vzduchu. Po dokončení ozařování byl jeden z kotoučů kotouče zahřát na 150 °C ve vakuu po dobu 2 hodin, a druhý kotouč byl zahřát na 150 °C na vzduchu, takže bylo dosaženo stavu, kdy nebyla přítomna žádná zjištělá krystalická fáze, čímž bylo způsobeno, že v polymeru prakticky nebylo možno zjistit přítomnost volných radikálů. Kotouče byly potom ochlazeny na teplotu místnosti rychlostí 5 °C/min. Stupeň oxidace kotoučů byl potom stanovován způsobem popsáním v příkladu 11, odstavec A).

40

45

V tabulce 17 jsou shrnuty výsledky stanovení stupně oxidace.

Tabulka 17

5 Srovnání stupně oxidace objektů, při jejichž modifikaci bylo prováděno tavení na vzduchu ve srovnání s objekty, u kterých tavení bylo prováděno ve vakuu

objekt	podmínky tavení	stupeň oxidace v různých hloubkách		
		20 μm	100 μm	3 mm
neozářený srovnávací vzorek	–	0,01	0,01	0,02
ozářený vzorek, 17,5 Mrad	vakuum	0,07	0,05	0,02
ozářený vzorek, 17,5 Mrad	vzduch	0,15	0,10	0,01

10 Uvedené výsledky ukazují, že v hloubce 3 mm pod povrchem poklesl stupeň oxidace v ozařovaných objektech z UHMWPE na úroveň stupně oxidace v nemodifikovaném srovnávacím vzorku. To platí nezávisle na atmosféře použité pro tavení, které následovalo po ozařování (vzduch nebo vakuum). Z toho vyplývá, že tavení po ozařování může být prováděno v sušárně na vzduchu, aniž by došlo k oxidaci jádra ozářeného kotouče.

15 Srovnávací příklad 15

Způsob provádění modifikace UHMWPE ozařováním γ -zářením za studena a následujícím tavením (CIR-SM)

20 Tento příklad ilustruje způsob modifikace UHMWPE ozařováním γ -zářením za studena a následujícím tavením, kterým se dosáhne jeho zesítnění, a po jehož provedení je koncentrace volných radikálů prakticky nezjistitelně nízká.

25 Byla použita běžná pístově extrudovaná tyčovina (GUR 415, výrobce West Lake Plastics, Lenni, PA). Tento materiál, jehož molekulová hmotnost byla 5 000 000 g/mol, obsahoval 500 ppm stearátu vápenatého. Tyčovina byla nařezána na kotouče („hokejové puký“, výška 4 cm, průměr 8,5 cm).

30 Kotouče byly ozařovány při teplotě místnosti za intenzity délky 0,05 Mrad/min, celková absorbovaná dávka γ -záření měřena na jejich povrchu, byla 4 Mrad (byl použit přístroj Isomedix, northboro, MA). Kotouče nebyly opatřeny žádným obalem a ozařování bylo prováděno na vzduchu. Po dokončení ozařování byly kotouče zahřáty na 150 °C za vakua po dobu 2 hodin, čímž byl polymer roztaven a bylo dosaženo stavu, kdy volné radikály mohly zrekombinovat, takže jejich koncentrace v polymeru byla v podstatě nezjistitelně nízká.

35

Příklad 16

40 I. Způsob provádění modifikace UHMWPE ozařováním za tepla a částečným adiabatickým tavením s následujícím úplným tavením (WIR-AM)

45 Tento příklad ilustruje způsob přípravy zesítněného UHMWPE, který při zkoumání pomocí diferenciální snímací kalorimetrie (DSC) vykazuje dvě endothermy a ve kterém prakticky nelze zjistit přítomnost volných radikálů. Příprava tohoto materiálu se provádí ozařováním UHMWPE při teplotě pod jeho teplotou tání, při kterém dochází k částečnému adiabatickému tavení, a následujícím tavením modifikované UHMWPE.

Obráběním tyčoviny G 4050 (vyrobené z pístovým vytlačováním pryskyřice Hoechst Celanese GUR 4050, výrobce Westlake Plastics, Lenni PA) byly získány kotouče o průměru 8,5 cm a tloušťce 4 cm. 25 těchto kotoučů, 25 hliníkových držáků a 25 útržků skleněné tkaniny o rozměrech 20 x 20 cm bylo v sušárně přes noc předehřáto na 125 °C. Každý z předehřátých kotoučů byl umístěn do jednoho hliníkového držáku, který byl přikryt předehřátým ústřížkem skleněné tkaniny, aby byly minimalizovány ztráty tepla do okolí během ozařování. Kotouče byly potom ozářeny na vzduchu za použití 10 MeV, 1kV lineárního urychlovače elektronů se šířkou stopy 30 cm (AECL, Pinawa, Manitoba, Canada). Rychlost dopravníku byla 0,07 cm/s, což odpovídá intenzitě dávky 70 kGy na jeden průchod. Kotouče byly ozářeny dvěma průchody pod elektronovým paprskem, takže celková absorbovaná dávka byla 140 kGy. Aby se co nejvíce zabránilo úniku tepla z kotoučů, byl chod dopravníku, unášejícího kotouče, okamžitě po prvním průchodu ozařovací zónou obrácen. Po tomto ozařování za tepla byly kotouče zahřáty na 150 °C po dobu 2 hodin, čímž nastalo úplné roztavení krystalů a prakticky úplné vymizení volných radikálů.

A. Termodynamické vlastnosti (DSC) objektů připravených postupem popsáním v příkladu 16.

Byl použit přístroj Perkin-Elmer DSC 7 s chladicí lázní voda-led a rychlostí zahřívání a chlazení 10 °C/min s kontinuálním profoukáváním dusíkem. Krystalinita vzorků získaných postupem podle příkladu 1 byla vypočtena z hmotnosti vzorku a tepla tání krystalů polyethylenu (291 J/g). Teplota odpovídající píku endothermy byla považována za teplotu tání. V případě, že na endothermě bylo zaznamenáno několik maxim, je uvedeno několik teplot tání.

V tabulce 18 je uvedena závislost tepelných vlastností a stupně krystalinity polymeru na hloubce pod povrchem, kterým vstupovalo záření. Na obr. 8 je uvedena typická tavná endotherma získaná metodou DSC pro materiál v hloubce 2 cm pod povrchem, kterým pronikalo elektronové záření, před tavením a po tavení.

30 Tabulka 18

Závislost termodynamických vlastností a stupně krystalinity UHMWPE na hloubce pod povrchem modifikovaného materiálu (WIR-AM, tyčovina GUR 4050, celková dávka 140 kGy, 75 kGy při jednom průchodu)

hloubka (mm)	1. pík po ozáření (°C)	2. pík po ozáření (°C)	3. pík po ozáření (°C)	1. pík po následujícím tavení (°C)	2. pík po následujícím tavení (°C)	stupeň krystalinity po ozáření (%)	stupeň krystalinity po následujícím tavení (%)
1,77	109,70	NP	145,10	116,35	139,45	53,11	45,26
5,61	118,00	NP	147,80	117,10	141,60	52,61	45,46
9,31	113,00	NP	146,80	117,30	141,10	50,13	44,42
13,11	113,47	138,07	145,23	116,03	139,83	47,29	43,33
16,89	113,40	137,40	144,80	115,90	139,30	47,68	43,05
20,95	113,70	138,33	145,17	115,17	139,63	44,99	43,41
24,60	112,40	134,20	143,90	114,90	138,70	49,05	44,40
28,57	112,30	NP	145,70	115,90	139,90	50,84	44,40
31,89	111,20	NP	144,50	114,90	138,80	51,88	45,28
34,95	NP	NP	143,90	112,00	138,45	50,09	45,36
39,02	NP	NP	139,65	114,95	138,30	49,13	46,03

* NP: pík není přítomen

40 Tyto výsledky ukazují, že tavné vlastnosti UHMWPE se v tomto provedení metody WIR-AM výrazně mění, poté co se při modifikačním postupu provede následující tavení. Před následujícím tavením vykazoval polymer tři tavené píky, po něm pouze dva tavné píky.

B. Elektronová paramagnetická rezonance (EPR) objektů připravených postupy popsanými v příkladu 16

5 Měření EPR byla prováděna při teplotě místnosti u vzorků získaných postupem popsaným v příkladu 16 po umístění vzorku do plynotěsné křemenné trubice s dusíkovou atmosférou. Byl použit přístroj Bruke ESP 400 EPR a trubice Taporlok EPR sample tubes, vyrobené Wilmad Glass Company, Buena, NJ.

10 V neozařovaných vzorcích nebyly nalezeny žádné volné radikály. Ozařováním byly vytvořeny volné radikály, které mohou v materiálu za vhodných podmínek existovat po dobu až několika let.

15 U vzorků, u kterých byla měřena prováděna před následujícím tavením, byl zaznamenán složitý radikálový pík, odpovídající jak peroxyradikálům, tak primárním volným radikálům. Po následujícím tavení se EPR signál volných radikálů zmenšil do té míry, že nebylo možno jej zaznamenat. Tyto výsledky ukazují, že tyto volné radikály po následujícím tavení v podstatě vymizely. Z toho důvodu je UHMWPE podrobený modifikaci vysoce odolný proti oxidaci.

20 Příklad 17

II. Modifikace UHMWPE ozařováním za tepla a částečným adiabatickým tavením s následujícím úplným tavením (WIR-AM)

25 Tento příklad ilustruje způsob přípravy zesíťovaného UHMWPE, který při zkoumání pomocí diferenciální snímáči kalorimetrie (DSC) vykazuje dvě endothermy, a ve kterém prakticky nelze zjistit přítomnost volných radikálů. Příprava tohoto materiálu se provádí ozařováním UHMWPE při teplotě pod jeho teplotou tání, při kterém dochází k částečnému adiabatickému tavení, a následujícím tavením modifikovaného UHMWPE.

30 Obráběním tyčoviny GUR 4020 (vyrobené z pístovým vytlačováním pryskyřice Hoechst celanese GUR 4020, výrobce Westlake Plastics, Lenni PA) byly získány kotouče o průměru 8,5 cm a tloušťce 4 cm. 25 těchto kotoučů, 25 hliníkových držáků a 25 ústřížků skleněné tkaniny o rozměrech 20 x 20 cm bylo v sušárně přes noc předeřáno na 125 °C. Každý z předeřatých kotoučů byl umístěn do jednoho hliníkového držáku, který byl přikryt předeřatým ústřížkem skleněné tkaniny, aby byly minimalizovány ztráty tepla do okolí během ozařování. Kotouče byly potom ozářeny na vzduchu za použití 10 MeV, 1kV lineárního urychlovače elektronů se šířkou stopy 30 cm (AECL, Pinawa, Manitoba, Canada). Rychlost dopravníku byl 0,07 cm/sec, což odpovídá intenzitě dávky 70 kGy na jeden průchod. Kotouče byly ozářeny dvěma průchody pod elektronovým paprskem, takže celková absorbovaná dávka byla 140 kGy. Aby se co nejvíce zabránilo úniku tepla z kotoučů, byl chod dopravníku unášejícího kotouče, okamžitě po prvním průchodu ozařovací zónou obrácen. Po tomto ozařování za tepla byly kotouče zahřáty na 150 °C po dobu 2 hodin, čímž nastalo úplné roztavení krystalů a prakticky úplné vymizení volných radikálů.

45

Příklad 18

III. Modifikace UHMWPE ozařováním za tepla a částečným adiabatickým tavením s následujícím úplným tavením (WIR-AM)

50

Tento příklad ilustruje způsob přípravy zesíťovaného UHMWPE, který při zkoumání pomocí diferenciální snímáči kalorimetrie (DSC) vykazuje dvě endothermy a ve kterém prakticky nelze zjistit přítomnost volných radikálů. Příprava tohoto materiálu se provádí ozařováním UHMWPE při teplotě pod jeho teplotou tání, při kterém dochází k částečnému adiabatickému tavení, a následujícím tavením modifikované UHMWPE.

55

Obráběním tyčoviny GUR 1050 (vyrobené z pístovým vytlačováním pryskyřice Hoechst Celanese GUR 4020, výrobce Westlake Plastics, Lenni PA) byly získány kotouče o průměru 8,5 cm a tloušťce 4 cm. 18 těchto kotoučů, 18 hliníkových držáků a 18 ústřížků skleněné tkaniny o rozměrech 20 x 20cm byly v sušárně přes noc přehřáté na 125 °C, 90 °C nebo 70 °C. Pro každou z uvedených tablet bylo použito šest kotoučů. Každý z přehřátých kotoučů byl umístěn do jednoho hliníkového držáku, který byl přikryt přehřátým ústřížkem skleněné tkaniny, aby byly minimalizovány ztráty tepla do okolí během ozařování. Kotouče byly potom ozářeny na vzduchu za použití 10 MeV, 1kV lineárního urychlovače elektronů se šířkou stopy 30 cm (AECL, Pinawa, Manitoba, Canada). Rychlost dopravníku byla 0,06 cm/sec, což odpovídá intenzitě dávky 75 kGy na jeden průchod. Kotouče byly ozářeny dvěma průchody pod elektronovým paprskem, takže celková absorbovaná dávka byla 150 kGy. Aby se co nejvíce zabránilo úniku tepla z kotoučů, byl chod dopravníku, unášejícího kotouče, okamžitě po prvním průchodu ozařovací zónou obrácen. Po tomto ozařování za tepla byly kotouče zahřáté na 150 °C po dobu 2 hodin, čímž nastalo úplné roztavení krystalů a prakticky úplné vymizení volných radikálů.

A. Termodynamické vlastnosti (DSC) objektů připravených postupem popsáním v příkladu 18.

Byl použit přístroj Perkin-Elmer DSC 7 s chladicí lázní voda-led a rychlostí zahřívání a chlazení 10 °C/min s kontinuálním profoukáváním dusíkem. Krystalinita vzorků získaných postupem podle příkladu 1 byla vypočtena z hmotnosti vzorku a tepla tání krystalů polyethylenu (291 J/g). Teplota odpovídající píku endothermy byla považována za teplotu tání. V případě, že na endothermě bylo zaznamenáno několik maxim, je uvedeno několik teplot tání.

V tabulce 19 je uveden závislost tepelných vlastností a stupně krystalinity polymeru na výši teploty při přehřátí. Na obr. 9 je uveden typický záznam získaný metodou DSC pro materiál kotouče modifikovaného metodou WIR-AM při teplotě přehřátí 125 °C před tavením a po tavení.

30 Tabulka 19

Závislost termodynamických vlastností a stupně krystalinity UHMWPE na výši teploty při přehřátí. (WIR-AM, tyčovina GUR 4050, celková dávka 150 kGy, 75 kGy při jednom průchodu)

teplota přehřátí (°C)	1. pík po ozáření (°C)	2. pík po ozáření (°C)	3. pík po ozáření (°C)	1. pík po následujícím tavení (°C)	2. pík po následujícím tavení (°C)	stupeň krystalinity po ozáření (%)	stupeň krystalinity po následujícím tavení (%)
125	114,6	135,70	143,5	114,85	135,60	42,81	40,85
90	NP	142,85	NP	116,75	136,95	52,39	44,31
70	NP	141,85	NP	NP	136,80	51,59	44,62

* NP: pík není přítomen

Uvedené výsledky ukazují, že tavné vlastnosti UHMWPE se v tomto provedení metody WIR-AM výrazně mění, poté co se při modifikačním postupu provede následující tavení. Před následujícím tavením vykazoval polymer dva tři tavné píky, po něm pouze dva tavné píky.

Příklad 19

45 IV. Modifikace UHMWPE ozařováním za tepla a částečným adiabatickým tavením s následujícím úplným tavením (WIR-AM)

Tento příklad ilustruje způsob přípravy zesítěného UHMWPE, který při zkoumání pomocí DSC vykazuje dvě endothermy a ve kterém prakticky nelze jistiti přítomnost volných radikálů. Příprava tohoto materiálu se provádí ozařováním UHMWPE při teplotě pod jeho teplotou tání, při kte-

rém dochází k částečnému adiabatickému tavení, a následujícím tavením modifikovaného UHMWPE.

5 Obráběním tyčoviny GUR 1020 (vyrobené z pístovým vytlačováním pryskyřice Hoechst Celanese GUR 1020, výrobce Westlake Plastics, Lenni PA) byly získány kotouče o průměru 8,5 cm a tloušťce 4 cm. 10 těchto kotoučů, 10 hliníkových držáků a 10 ústřížků skleněné tkaniny o rozměrech 20 x 20 cm bylo v sušárně přes noc předeřháto na 125 °C, 90 °C nebo 70 °C. Pro každou z uvedených teplot bylo použito šest kotoučů. Každý z předeřhátých kotoučů byl umístěn do jednoho hliníkového držáku, který byl přikryt předeřhátým ústřížkem skleněné tkaniny, aby byly 10 minimalizovány ztráty tepla do okolí během ozáření. Kotouče byly potom ozářeny na vzduchu za použití 10 MeV, 1 kV lineárního urychlovače elementů (AECL, Pinawa, Manitoba, Canada). Šířka stopy elektronového paprsku a rychlost dopravníku byly nastaveny tak, aby bylo dosaženo žádané intenzity dávky na jeden průchod. Kotouče byly potom ozářeny celkovými absorbovanými dávkami 61, 70, 80, 100, 140 a 160 kGy. Celkových dávek ozáření rovných 61, 70 a 80 kGy 15 bylo dosaženo při jednom průchodu, celkových dávek ozáření 100, 140 a 160 kGy bylo dosaženo při dvou průchodech. Pro každou absorbovanou dávku bylo ozářováno šest kotoučů. Aby se u experimentů, u kterých byly nutné dva průchody, co nejvíce zabránilo úniku tepla z kotoučů, byl chod dopravníku unášejícího kotouče okamžitě po prvním průchodu ozářovací zónou obrácen. Po tomto ozářování za tepla byly kotouče v sušárně zahřáty na vzduchu na teplotu 150 °C po 20 dobu 2 hodin, čímž nastalo úplné roztavení krystalů a prakticky úplné vymizení volných radikálů.

Příklad 20

25 V. Modifikace UHMWPE ozářováním za tepla a částečným adiabatickým tavením s následujícím úplným tavením (WIR-AM)

Tento příklad ilustruje způsob přípravy zesíťného UHMWPE, který při zkoumání pomocí DSC vykazuje dvě endothermy a ve kterém prakticky nelze zjistit přítomnost volných radikálů. Příprava 30 tohoto materiálu se provádí ozářováním UHMWPE při teplotě pod jeho teplotou tání, při kterém dochází k částečnému adiabatickému tavení, a následujícímu tavení modifikovaného UHMWPE.

35 Obráběním tyčoviny GUR 4150 (vyrobené z pístovým vytlačováním pryskyřice Hoechst Celanese GUR 4150, výrobce Westlake Plastics, Lenni, PA) byly získány kotouče o průměru 7,5 cm a tloušťce 4 cm. 10 těchto kotoučů, 10 hliníkových držáků a 10 ústřížků skleněné tkaniny o rozměrech 20 x 20 cm bylo v sušárně přes noc předeřháto na 125 °C, 90 °C nebo 70 °C. Pro každou z uvedených teplot bylo použito šest kotoučů. Každý z předeřhátých kotoučů byl umístěn do jednoho hliníkového držáku, který byl přikryt předeřhátým ústřížkem skleněné tkaniny, aby byly 40 minimalizovány ztráty tepla do okolí během ozáření. Kotouče byly potom ozářeny na vzduchu za použití 10 MeV, 1 kV lineárního urychlovače elektronů (AECL, Pinawa, Manitoba, Canada). Šířka stopy elektronového paprsku a rychlost dopravníku byly nastaveny tak, aby bylo dosaženo žádané intenzity dávky na jeden průchod. Kotouče byly potom ozářeny celkovými absorbovanými dávkami 61, 70, 80, 100, 140 a 160 kGy. Pro každou absorbovanou dávku bylo ozářováno 45 šest kotoučů. Celkových dávek ozáření rovných 61, 70 a 80 kGy bylo dosaženo při jednom průchodu, celkových dávek ozáření 100, 140 a 160 kGy bylo dosaženo při dvou průchodech.

Po tomto ozářování za tepla byly tři kotouče každí skupiny kotoučů ozářované určitou dávkou zahřáty v sušárně na vzduchu na teplotu 150 °C po dobu 2 hodin, čímž nastalo úplné roztavení 50 krystalů a prakticky úplné vymizení volných radikálů.

A. Termodynamické vlastnosti (DSC) objektů připravených postupem popsaným v příkladu 18.

55 Byl použit přístroj Perkin-Elmer DSC 7 s chladicí lázní voda-Led a rychlostí zahřívání a chlazení 10 °C/min s kontinuálním profoukáváním dusíkem. Krystalinita vzorků, získaných postupem

podle příkladu 1, byla vypočtena z hmotnosti vzorku a tepla tání krystalů polyethylenu (291 J/g). Teplota odpovídající píku endothermy byl považována za teplotu tání. V případě, že na endothermě bylo zaznamenáno několik maxim, je uvedeno několik teplot tání.

- 5 Ze získaných výsledků, které jsou uvedeny v tabulce 20, jako závislost na celkové absorbované dávce, je zřejmé, že krystalinita klesá se vzrůstající celkovou dávkou. Při použitých dávkách záření vykazoval polymer po provedení tavného kroku dva (teploty tání $T_1 = 118 \text{ }^\circ\text{C}$ a $T_2 = 137 \text{ }^\circ\text{C}$).

10

Tabulka 20

Závislost termodynamických vlastností a stupně krystalinity UHMWPE na celkové dávce záření. (WIR-AM, tyčovina GUR 4150)

15

Celková dávka záření (kGy)	1. pík po ozáření ($^\circ\text{C}$)	2. pík po ozáření ($^\circ\text{C}$)	3. pík po ozáření ($^\circ\text{C}$)	1. pík po následujícím tavení ($^\circ\text{C}$)	2. pík po následujícím tavení ($^\circ\text{C}$)	stupeň krystalinity po ozáření (%)	stupeň krystalinity po následujícím tavení (%)
160	113,4	135,10	143,20	114	135,90	41,97	39,58
140	114,6	135,10	143,60	116,2	138,60	45,25	41,51
100	118,7	125,10	143,50	118,2	138,20	47,18	42,58
80	115,7	NP	142,00	119,1	137,60	50,61	44,52
70	114,8	NP	141,40	118,9	137,00	52,36	44,95
61	114,6	NP	140,20	119,1	136,00	53,01	45,04

* NP: pík není přítomen

20 Příklad 21

Vzestup teploty při provádění metody WIR-AM

- 25 Tento příklad ilustruje skutečnost, že při ozařování za tepla dochází ke vzestupu teploty, při kterém může nastat částečné nebo úplné adiabatické roztavení UHMWPE.

30 Obráběním tyčoviny GUR 4150 (vyrobené z pístovým vytlačováním pryskyřice Hoechst Celanese GUR 4, výrobce Westlake Plastics, Lenni, Pa) byl získán kotouč o průměru 8,5 cm a tloušťce 4 cm. Do středu tohoto kotouče byl vyvrtán otvor. Do tohoto otvoru byl umístěn termočlánek typu K. Kotouč byl v sušárně předehřát na vzduchu na teplotu $130 \text{ }^\circ\text{C}$. Kotouč byl potom ozářen na vzduchu za použití 10 MeV, 1kV lineárního urychlovače elektronů (AECL, Pinawa, Manitoba, Canada). Ozařování bylo prováděno na vzduchu se šířkou stopy 30 cm. Intenzita dávky byla 27 kGy/min a kotouč nebyl při ozařování v pohybu.

- 35 Na obr. 11 je znázorněn vzestup teploty v kotouči v průběhu ozařování. Z počátku byla teplota kotouče rovna teplotě předehřátí ($130 \text{ }^\circ\text{C}$). Po zahájení ozařování teplota stoupala za současného tání krystalů UHMWPE. Tání menších krystalů počínalo při $130 \text{ }^\circ\text{C}$, to znamená, že částečné tání probíhalo během zahřívání. Při přibližně $145 \text{ }^\circ\text{C}$ nastává prudká změna průběhu zahřívání a nastává úplné roztavení. Potom teplota roztaveného materiálu dále roste.

40

Tento příklad ukazuje, že při metodě WIR-AM může být použita taková absorbovaná dávka (doba ozařování) aby došlo buď k jeho částečnému, nebo k úplnému roztavení. V prvním případě je možno dokončit roztavení zahříváním v sušárně a tím eliminovat volné radikály.

45

Srovnávací příklad 22

5 Způsob provádění modifikace UHMWPE ozařováním za studena a adiabatickým zahříváním s následujícím tavením (CIR-AM)

10 Tento příklad ilustruje metodu přípravy zesíťného UHMWPE, ve kterém v podstatě nelze zjistit přítomnost volných radikálů, spočívající v ozařování UHMWPE takovou dávkou, která je dostatečná pro adiabatické zahřátí UHMWPE a následující roztavení tohoto polymeru.

15 Obráběním tyčoviny GUR 4150 (vyrobené pístovým vytlačováním pryskyřice Hoechst Celanese GUR 4150, výrobce Westlake Plastics, Lenni, PA) byly získány kotouče o průměru 8,5 cm a tloušťce 4 cm. Dvanáct těchto kotoučů bylo ozařováno stacionárně na vzduchu při intenzitě dávky 60 kGy/min elektronovým zářením 10 MeV, 30 kV (E-Beam Services, Cranbury, NJ). Šest těchto kotoučů bylo ozářeno celkovou dávkou 170 kGy, zatímco ostatních šest bylo ozářeno celkovou dávkou 200 kGy. Na konci ozařování byla teplota kotoučů vyšší než 100 °C.

20 Po ukončení ozařování byly kotouče obou sérií zahřívány na 150 °C po dobu 2 hodin, čímž se zcela roztavily krystaly a obsah volných radikálů klesl do té míry, že jej nebylo možno stanovit.

A. Termodynamické vlastnosti objektů připravených postupem popsaným v příkladu 22.

25 Byl použit přístroj Perkin-Elmer DSC 7 s chladicí lázní voda-led a rychlostí zahřívání a chlazení 10 °C/min s kontinuálním profoukáváním dusíkem. Krystalinita vzorků získaných postupem podle příkladu 1 byla vypočtena z hmotnosti vzorku a tepla tání krystalů polyethylenu (291 J/g). Teplota odpovídající píku endothermy byla považována za teplotu tání.

30 V tabulce 21 je shrnut vliv celkové absorbované dávky na termodynamické vlastnosti UHMWPE modifikovaného metodou CIR-AM, jak před tavením, které následuje po ozařování, tak po tomto tavení. Získané výsledky ukazují, že existuje pouze jeden tavný pík, bez ohledu na to, zda bylo provedeno tavení, následující po ozařování, či nikoli.

35 Tabulka 21

Závislost termodynamických vlastností a stupně krystalinity UHMWPE na celkové dávce záření (CIR-AM, tyčovina GUR 4150)

celková dávka záření (kGy)	pík po ozáření (°C)	pík po následujícím tavení (°C)	stupeň krystalinity po ozáření (%)	stupeň krystalinity po následujícím tavení (%)
170	143,67	137,07	58,25	45,27
200	143,83	136,73	54,74	43,28

40 Příklad 23

45 Srovnání deformace při namáhání tahem nemodifikovaného UHMWPE, UHMWPE ozařovaného za studena a následovně taveného (CIR-SM), a UHMWPE ozařovaného za tepla, částečně adiabaticky taveného a následovně taveného (WIR-AM)

V tomto příkladu je uvedeno srovnání vlastností nemodifikovaného UHMWPE a UHMWPE modifikovaného metodami CIR-SM a WIR-AM.

50 Pro tahové zkoušky byly použity vzorky normalizovaného tvaru typ V, ASTM D638. Tahové zkoušky byly prováděny pomocí přístroje Instron 4120 Universal Tester při rychlosti oddalování

čelistí 10 mm/min. Vlastnosti materiálu při namáhání tahem byly vypočteny podle normy ASTM D638 ze závislosti napětí na deformaci.

5 Vzorky normalizovaného tvaru pro tahové zkoušky byly získány obrobením kotoučů z GUR 4150 (vyrobených z pístově vytlačovaného polymeru Hoechst Celanese GUR 4150, výrobce Westlake Plastics, Lenni, PA), které byly modifikovány metodami CIR-SM a WIR-SM. Modifi-

10 kace metodou CIR-SM byla prováděna postupem popsáním v příkladu 8, modifikace metodou WIR-SM byla prováděna postupem popsáním v příkladu 17. V obou případech byla celková absorbovaná dávka 150 kGy.

Obr. 11 znázorňuje tahové vlastnosti nemodifikovaného srovnávacího vzorku a vzorků modifiko-

15 vaných metodami CIR-SM a WIR-AM. U vzorků modifikovaných metodami CIR-SM a WIR-AM jsou zřejmé rozdíly v tahových vlastnostech, přestože oba tyto vzorky byly ozařovány stejnou celkovou dávkou 150 kGy. Příčinou tohoto rozdílu je dvojfázová struktura, vznikající při použití metody WIR-AM.

Odborníci v dané oblasti budou schopni odvodit na základě běžné zkušenosti mnohá provedení,

20 která jsou analogická zde popsáním provedením tohoto vynálezu. Tato a další analogická provedení je třeba považovat za provedení, na která se vztahují dále uvedené patentové nároky.

PATENTOVÉ NÁROKY

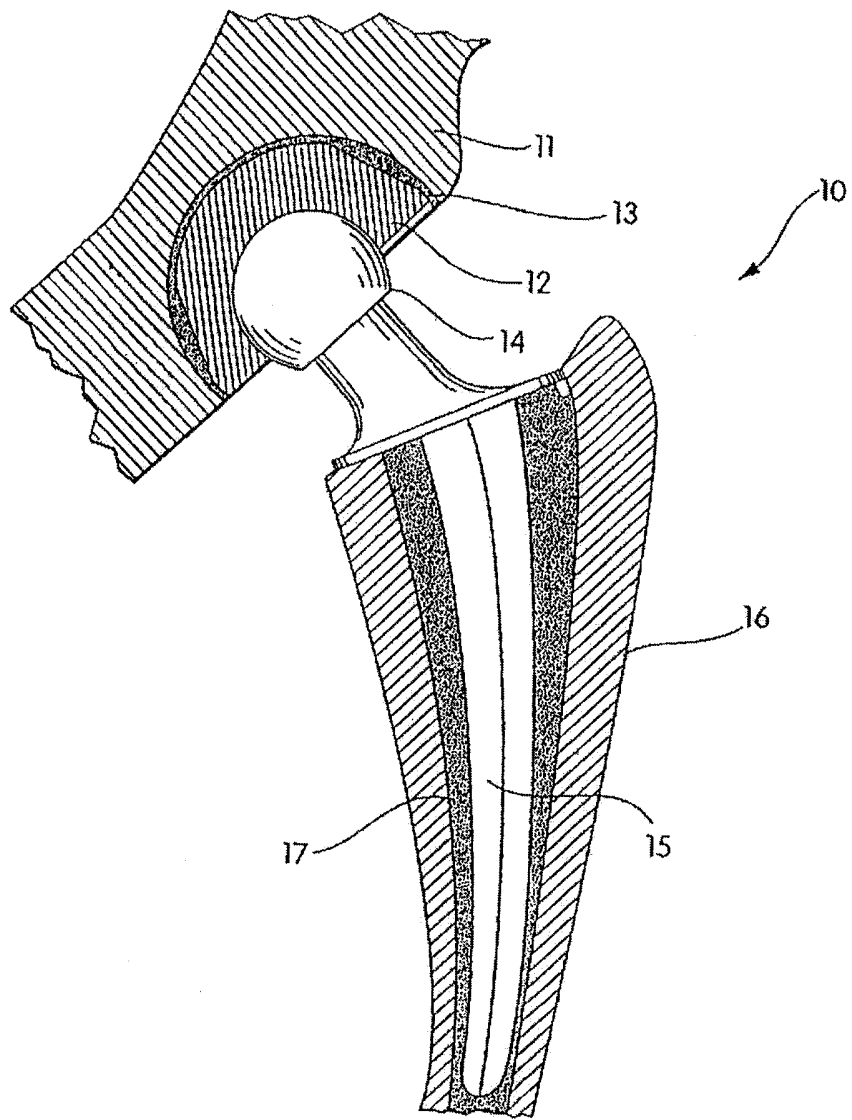
- 25
1. Radiačně modifikovaný polyethylen o velmi vysoké molekulové hmotnosti, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že má 2 nebo 3 tavné píky a zesíťovanou strukturu.
 - 30 2. Polyethylen o velmi vysoké molekulové hmotnosti podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že je odolný vůči oxidaci.
 - 35 3. Polyethylen o velmi vysoké molekulové hmotnosti podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že byl vystaven účinku zahřívání ozařováním.
 - 40 4. Polyethylen o velmi vysoké molekulové hmotnosti podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že má specifickou polymerní strukturu, která je charakterizována nižším stupněm krystalinity než 50 % a nižším modulem pružnosti v tahu než 940 MPa.
 - 45 5. Polyethylen o velmi vysoké molekulové hmotnosti podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že je vysoce propustný pro světlo.
 6. Polyethylen o velmi vysoké molekulové hmotnosti podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že má tvar fólie nebo listu, které jsou transparentní a odolné proti opotřebení.
 - 50 7. Lékařská protéza pro použití uvnitř těla, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že je zhotovena z radiačně modifikovaného polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti podle kteréhokoliv z nároků 1 až 6.
 - 55 8. Protéza podle nároku 7, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že polyethylen o velmi vysoké molekulové hmotnosti je neoxidovaný.
 9. Protéza podle nároku 7, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že polymerní struktura je silně zesíťovaná, takže podstatná část uvedené polymerní struktury se během 24 hodin nerozpouští při 130 °C v xylenu nebo při 150 °C v dekalinu.

10. Protéza podle nároku 7, **vyznačující se tím**, že polyethylen o velmi vysoké molekulové hmotnosti má počáteční průměrnou molekulovou hmotnost vyšší než 2 000 000.
- 5 11. Protéza podle nároku 7, **vyznačující se tím**, že část této protézy znamená výrobek tvarovaný do formy kloboučku nebo misky, jejichž povrch je vystaven zátěži.
12. Protéza podle nároku 11, **vyznačující se tím**, že povrch vystavený zátěži je v kontaktu s druhou částí této protézy, jejíž povrch vystavený zátěži je z kovového nebo keramického materiálu.
- 10 13. Protéza podle nároku 7, **vyznačující se tím**, že je zkonstruována a určena pro náhradu kloubu vybraného ze skupiny sestávající z kyčelního kloubu, kolenního kloubu, loketního kloubu, ramenního kloubu, kloubu kotníku a kloubu prstu.
- 15 14. Protéza podle nároku 7, **vyznačující se tím**, že krystalinita polymerní struktury polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti je nižší než 50 % a jeho modul pružnosti v tahu je nižší než 940 MPa, aby byla omezena tvorba jemných částic z této protézy při nošení této protézy.
- 20 15. Protéza podle nároku 14, **vyznačující se tím**, že tvrdost polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti, vyjádřená ve stupnici Shore D, je nižší než 65.
16. Protéza podle nároku 14, **vyznačující se tím**, že polyethylen o velmi vysoké molekulové hmotnosti se vyznačuje vysokým stupněm spletení řetězců.
- 25 17. Protéza podle nároku 14, **vyznačující se tím**, že krystalinita polymerní struktury polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti je menší než 50 %.
18. Protéza podle nároku 14, **vyznačující se tím**, že krystalinita polymerní struktury polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti je menší než 40 %.
- 30 19. Průmyslový výrobek, **vyznačující se tím**, že je vyroben z radiačně modifikovaného polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti podle kteréhokoliv z nároků 1 až 6.
- 35 20. Průmyslový výrobek podle nároku 19, **vyznačující se tím**, že tento průmyslový výrobek má formu tyče, ze které je možno obráběním vyrobit jiný vytvarovaný výrobek.
21. Průmyslový výrobek podle nároku 19, **vyznačující se tím**, že tento průmyslový výrobek má povrch vystavený zátěži.
- 40 22. Způsob výroby zesíťovaného polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti, který má 2 nebo 3 tavné píky, **vyznačující se tím**, že sestává z těchto kroků:
- 45 získání polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti sestávajícího z polymerních řetězců, který se zahřívá na teplotu nad teplotou místnosti, ale pod teplotou tání uvedeného polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti,
- 50 ozáření tohoto polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti za zesíťování polymerních řetězců, a
- ochlazení tohoto ozářeného polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti.

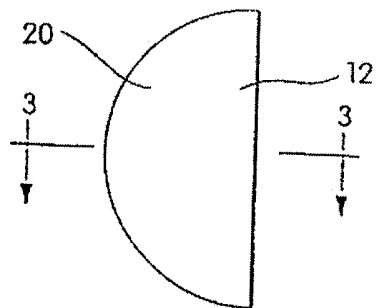
23. Způsob podle nároku 22, **vyznačující se tím**, že konečná teplota uvedeného polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti po ozáření je nad teplotou tohoto polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti.
- 5 24. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 22 až 23, **vyznačující se tím**, že dále zahrnuje zahřívání polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti tak, aby konečná teplota tohoto polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti po tomto dalším zahřívání byla vyšší než teplota tání tohoto polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti.
- 10 25. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 22 až 24, **vyznačující se tím**, že se k ozařování používá elektronové záření.
- 15 26. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 22 až 24, **vyznačující se tím**, že ozařování generuje zahřívání dostatečné pro alespoň částečné roztavení polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti.
27. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 22 až 24, **vyznačující se tím**, že se k ozařování používá ozařování elektronovými paprsky a že dávka ozařování je alespoň 4Mrad/min.
- 20 28. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 22 až 24, **vyznačující se tím**, že se k ozařování používá ozařování elektronovými paprsky a dávka tohoto elektronového ozařování je 0,05 až 5 Mrad/min.
- 25 29. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 22 až 24, **vyznačující se tím**, že intenzita dávky ozařování je 0,05 až 5 Mrad/min.
- 30 30. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 22 až 24, **vyznačující se tím**, že intenzita dávky ozařování je 0,05 až 10 Mrad/min.
- 35 31. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 22 až 24, **vyznačující se tím**, že intenzita dávky ozařování je 4 až 5 Mrad/min.
32. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 22 až 24, **vyznačující se tím**, že intenzita dávky ozařování je 2 až 3000 Mrad/min.
- 35 33. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 22 až 24, **vyznačující se tím**, že intenzita dávky ozařování je 7 až 25 Mrad/min.
- 40 34. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 22 až 24, **vyznačující se tím**, že intenzita dávky ozařování je 7 Mrad/min.
- 35 35. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 22 až 24, **vyznačující se tím**, že celková absorbovaná dávka ozařování je 0,5 až 1000 Mrad/min.
- 45 36. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 22 až 24, **vyznačující se tím**, že ozařování dodává zahřívávanému polyethyleno o velmi vysoké molekulové hmotnosti dávku větší než 20 Mrad/min.
- 50 37. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 22 až 24, **vyznačující se tím**, že celková absorbovaná dávka ozařování je 1 až 100 Mrad.
38. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 22 až 24, **vyznačující se tím**, že celková absorbovaná dávka ozařování je 4 až 30 Mrad.

39. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 22 až 24, **vyznačující se tím**, že celková absorbovaná dávka ozařování je 20 Mrad.
- 5 40. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 22 až 24, **vyznačující se tím**, že celková absorbovaná dávka ozařování je 15 Mrad.
41. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 22 až 24, **vyznačující se tím**, že celková absorbovaná dávka ozařování je 5 Mrad až 22 Mrad.
- 10 42. Způsob podle nároku 22, **vyznačující se tím**, že teplota předehtátí polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti je 20 až 135 °C.
43. Způsob podle nároku 22, **vyznačující se tím**, že teplota předehtátí polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti je 50 °C.
- 15 44. Způsob podle nároku 22, **vyznačující se tím**, že zahřívání se provádí v neinertním prostředí.
45. Způsob podle nároku 22, **vyznačující se tím**, že se zahřívání provádí v inertním prostředí.
- 20 46. Způsob podle nároku 22, **vyznačující se tím**, že teplota polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti před stupněm ozařování je 100 °C až 135 °C.
- 25 47. Způsob podle nároku 22, **vyznačující se tím**, že teplota předehtátí polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti před stupněm ozařování je 120 °C.
48. Způsob podle nároku 23, **vyznačující se tím**, že konečná teplota je 137 °C až 300 °C.
- 30 49. Způsob podle nároku 24, **vyznačující se tím**, že konečná teplota je 145 °C až 190 °C.
50. Způsob podle nároku 24, **vyznačující se tím**, že konečná teplota je 150 °C.
- 35 51. Způsob podle nároku 24, **vyznačující se tím**, že teplota polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti po dodatečném zahřívání je 137 až 300 °C.
52. Způsob podle nároku 24, **vyznačující se tím**, že teplota polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti po dodatečném zahřívání je 145 °C až 190 °C.
- 40 53. Způsob podle nároku 24, **vyznačující se tím**, že teplota polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti po dodatečném zahřívání je 150 °C.
- 45 54. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 22 až 53, **vyznačující se tím**, že dále obsahuje stupeň, při kterém se provádí sterilizace ochlazeného polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti.
- 55 55. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 22 až 53, **vyznačující se tím**, že polyethylen o velmi vysoké molekulové hmotnosti v uvedeném stupni je vybrán ze skupiny sestávající z tyčoviny, tvarovaného předmětu vyrobeného z tyčoviny, povlaku a průmyslového výrobku.
56. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 22 až 53, **vyznačující se tím**, že se získá polyethylen o velmi vysoké molekulové hmotnosti jako výrobek ve tvaru kloboučku nebo misky pro použití v protéze.

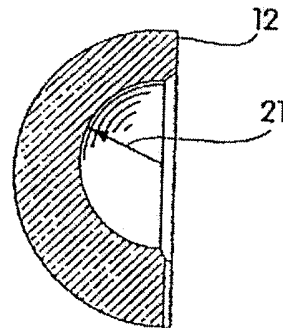
57. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 22 až 53, **vyznačující se tím**, že dále obsahuje stupeň obrábění ochlazeného polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti.
58. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 22 až 53, **vyznačující se tím**, že se získá polyethylen o velmi vysoké molekulové hmotnosti mající počáteční průměrnou molekulovou hmotnost vyšší než 2 000 000.
59. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 22 až 53, **vyznačující se tím**, že se ozařování provádí v neinertním prostředí.
60. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 22 až 53, **vyznačující se tím**, že se ozařování provádí v inertním prostředí.
61. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 22 až 53, **vyznačující se tím**, že se k ozařování používá elektronové záření s energií elektronů 0,5 MeV až 12 MeV.
62. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 22 až 53, **vyznačující se tím**, že se ochlazování provádí při rychlosti vyšší než 0,1 °C za minutu.
63. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 22 až 53, **vyznačující se tím**, že se ochlazování provádí při rychlosti vyšší než 0,5 °C za minutu.
64. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 22 až 53, **vyznačující se tím**, že se ochlazování provádí při rychlosti 0,5 °C za minutu.
65. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 22 až 53, **vyznačující se tím**, že se získá polyethylen o velmi vysoké molekulové hmotnosti v izolačním materiálu, který snižuje tepelné ztráty polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti během opracování.
66. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 22 až 53, **vyznačující se tím**, že se k ozařování používá elektronové záření.
67. Výrobek, **vyznačující se tím**, že je vyroben způsobem podle kteréhokoliv z nároků 22 až 66.
68. Způsob výroby lékařské protézy z radiačně modifikovaného polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti, který má 2 nebo 3 tavné píky, přičemž tato protéza poskytuje sníženou tvorbu částic z této protézy během jejího nošení, **vyznačující se tím**, že sestává z těchto kroků:
- získání radiačně modifikovaného polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti způsobem podle kteréhokoliv z nároků 22 až 66, a
- vyrobení lékařské protézy z tohoto polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti, přičemž tento polyethylen o velmi vysoké molekulové hmotnosti vytvoří uvedenou protézu, která má povrch vystavený zátěži.
69. Způsob podle nároku 68, **vyznačující se tím**, že polyethylen o velmi vysoké molekulové hmotnosti má polymerní strukturu se stupněm krystalinity nižším než 50 % a modulem pružnosti v tahu nižším než 940 MPa.
70. Použití radiačně modifikovaného polyethylenu o velmi vysoké molekulové hmotnosti podle kteréhokoliv z nároků 1 až 6 pro výrobu lékařské protézy.



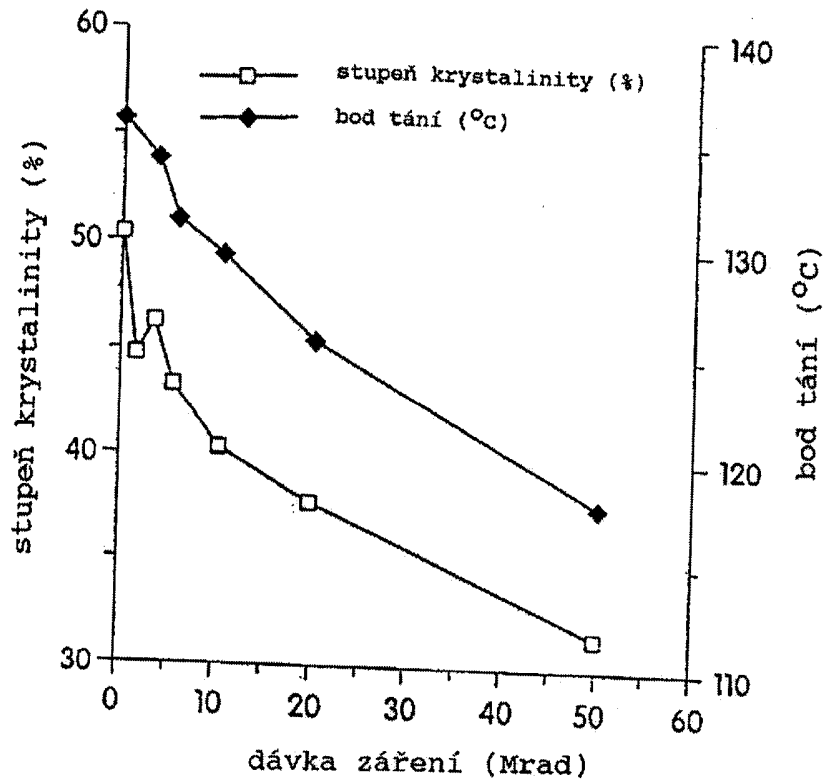
obr. 1



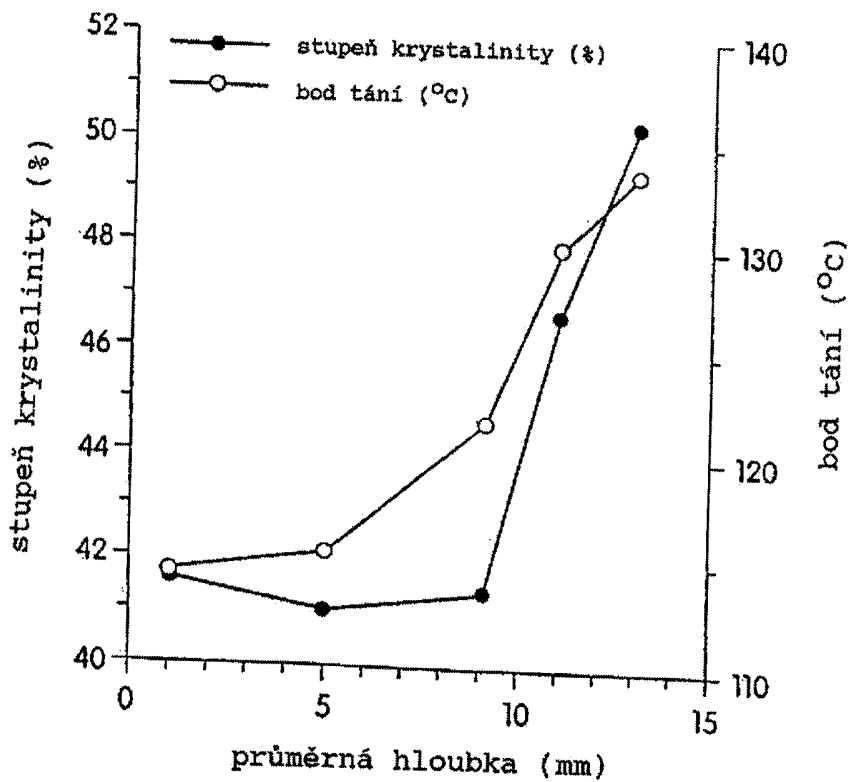
obr. 2



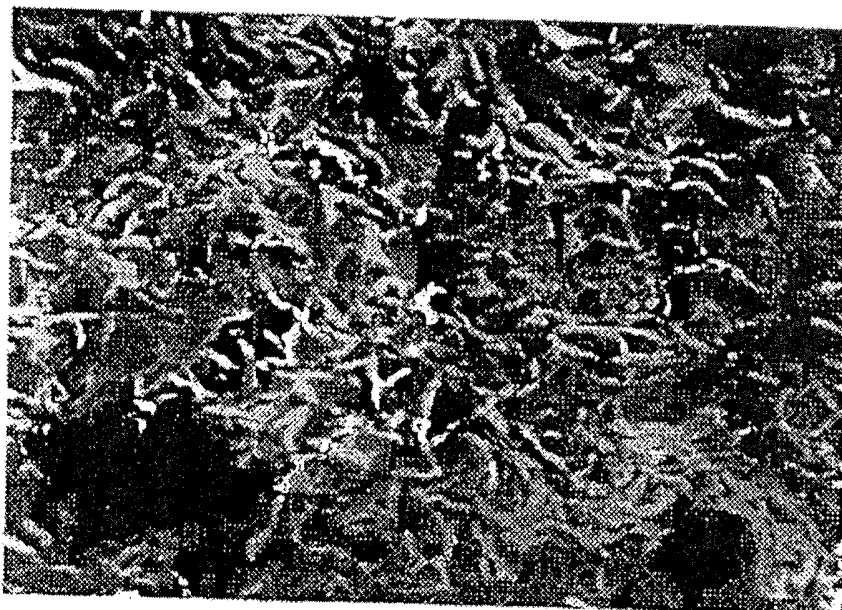
obr. 3



obr. 4



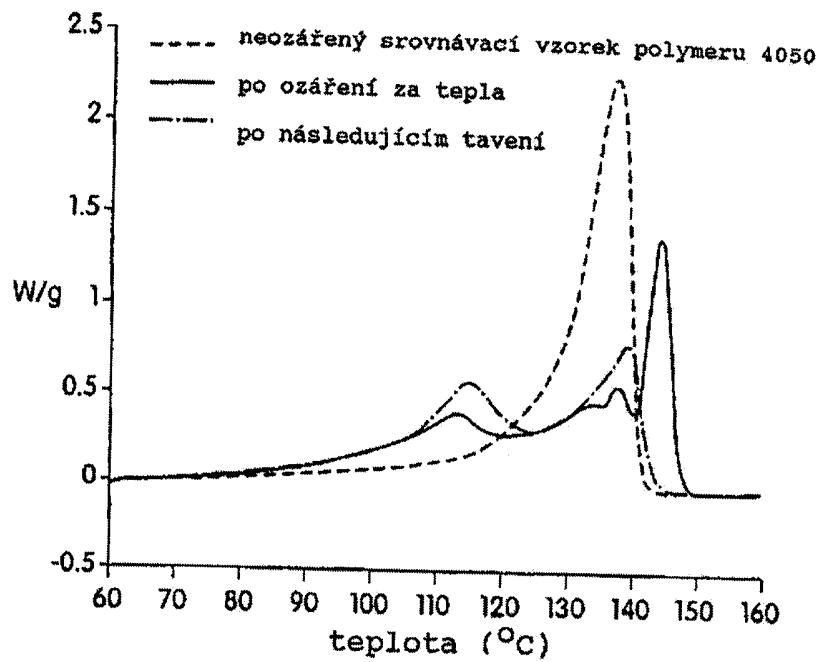
obr. 7



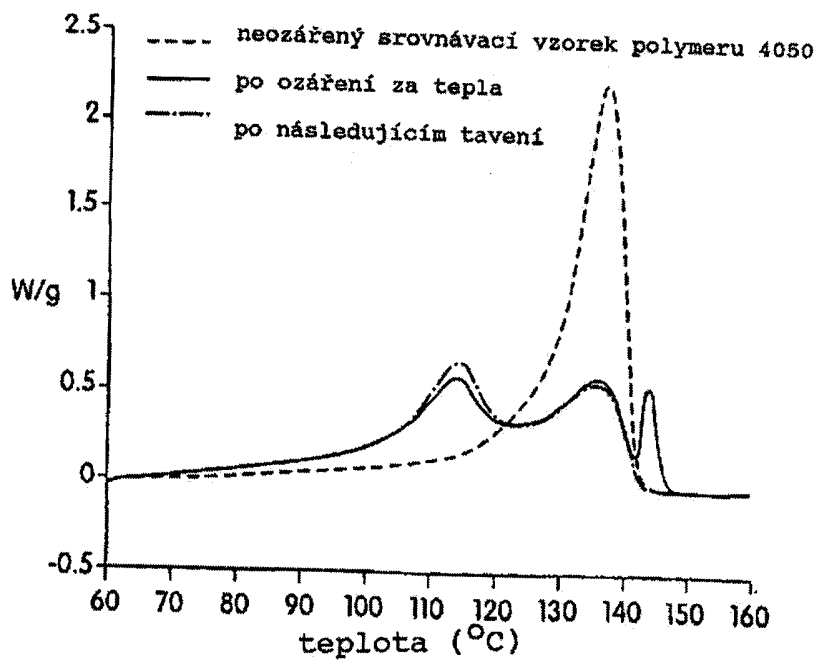
obr . 5



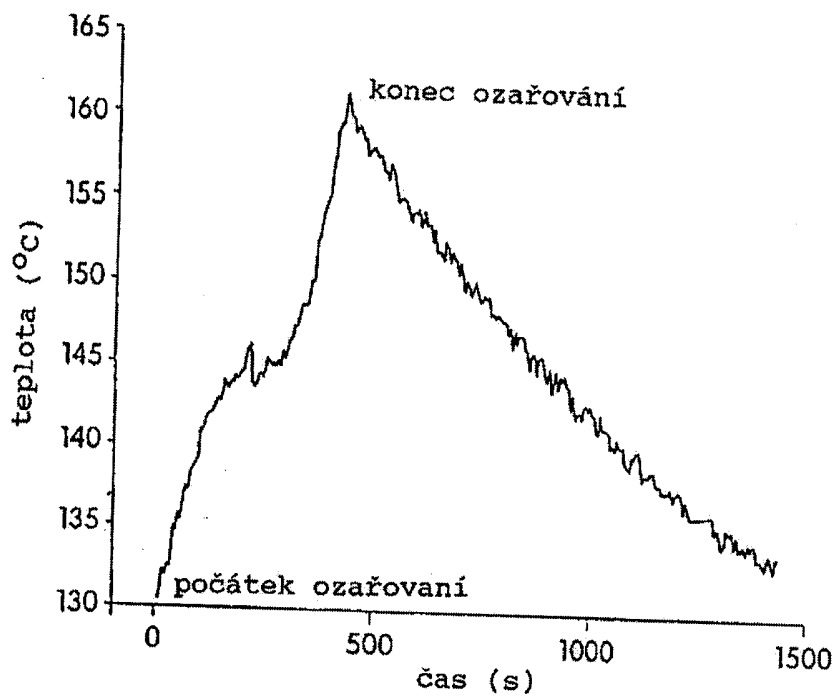
obr . 6



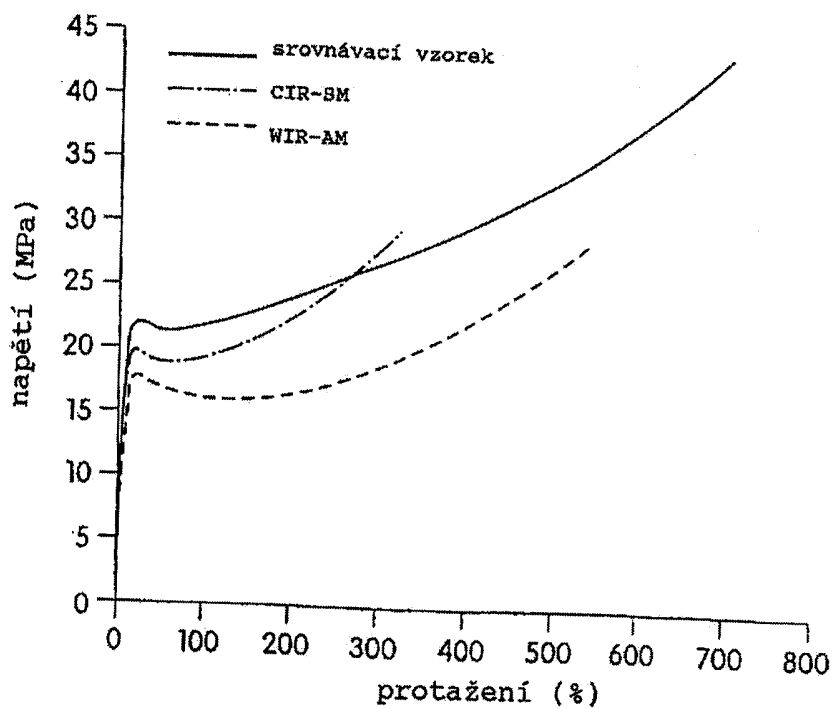
obr. 8



obr. 9



obr. 10



obr. 11

Konec dokumentu
